

Gekoppelte Substitutionen im Melilith- und Sodalith-Strukturtyp

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften

vorgelegt am
Institut für Geowissenschaften/Abteilung Mineralogie
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

von
Dipl.-Min. Lars Peters

Kiel, 2005

Referent:	Prof. Dr. W. Depmeier
Koreferent:	Prof. Dr. W. Bensch
Tag der mündlichen Prüfung:	31. Oktober 2005
Zum Druck genehmigt:	31. Oktober 2005

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
1.1	Der Melilith-Strukturtyp	2
1.2	Der Sodalith-Strukturtyp	4
2	Theorie der Röntgenbeugung	7
2.1	Kristallgeometrie und Röntgenbeugung	7
2.2	Kristallstruktur und Röntgenbeugung	8
2.3	Allgemeine Datenreduktion	10
2.3.1	Der Lorentz-Faktor	10
2.3.2	Der Polarisationsfaktor	11
2.3.3	Der Flächenhäufigkeitsfaktor	11
2.3.4	Der Absorptionsfaktor	11
2.3.5	Der Temperaturfaktor	13
2.3.6	Der Extinktionsfaktor	13
2.3.6.1	Primäre Extinktion	14
2.3.6.2	Sekundäre Extinktion: Mosaikblöcke	14
2.3.7	Der Skalierungsfaktor	14
3	Das Strain-Tensor-Konzept	17
3.1	Tensor Darstellung	17
3.2	Zellparameter und Strain-Tensor-Komponenten	18
3.3	Das Strain-Ellipsoid	19
3.4	Ableitung thermodynamisch relevanter Größen	19
4	Röntgenpulverdiffraktometrie	21
4.1	Labordiffraktometer	21
4.1.1	Hochauflösende Pulverdiffraktometrie	21
4.1.2	Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie	21
4.2	Synchrotronstrahlungs-Diffraktometer	22
5	Datenauswertung	25
5.1	Datenreduktion	25
5.1.1	Geometriekorrektur	26
5.1.2	Integration	26
5.2	Strukturverfeinerung: Die Rietveld-Methode	27

6	Substitution im Melilith-Typ	29
7	Thermische Ausdehnung im Melilith-Typ	33
8	Substitution im Sodalith-Typ	37
9	Thermisches Verhalten im Sodalith-Typ	43
9.1	Thermische Ausdehnung	43
9.2	Transformation Sodalith-Melilith	45
10	Erweiterung des Strain-Tensor-Konzeptes	51
10.1	Definitionen	51
10.2	Beispiel: $\text{Er}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$	52
10.3	Beispiel: Ca-freie Clinopyroxene	54
11	Zusammenfassung und Ausblick	57
A	Wissenschaftliche Originalarbeiten	73

Kurzfassung

Eines der in der Kristallchemie und Thermodynamik der Aluminosilikate am häufigsten zitierten Grundprinzipien ist die Löwensteinsche Regel (Löwenstein, 1954). Diese Regel umfasst zwei Kernforderungen: i) strikt alternierende Abfolge von verknüpften $[\text{AlO}_4]$ - und $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern bei einem Al:Si-Verhältnis von 1:1 und ii) eine Obergrenze von 50 % für den Ersatz von Si^{4+} durch Al^{3+} . Während Punkt i) der Regel durch viele Experimente belegt und thermodynamisch verstanden ist, sind einige Gegenbeispiele zu Punkt ii) bekannt. Dennoch wird auch ii) bis in die Gegenwart oft als striktes Gesetz ausgelegt. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass durch den gekoppelten Ersatz von $(\text{Ca}^{2+} + \text{Si}^{4+})$ durch $(\text{Ln}^{3+} + \text{Al}^{3+})$ (mit Ln = ausgewählte Seltenerdelemente) Löwensteins Regel im Melilith- und im Sodalith-Strukturtyp systematisch und kontinuierlich verletzt werden kann. Entgegen der intuitiven Erwartung, dass der Regelbruch zu strukturellen Auffälligkeiten führen sollte, konnten in den untersuchten Systemen nur Phänomene beobachtet werden, deren Auftreten kristallchemisch recht einfach erklärt werden kann. Sie reflektieren zum einen den größeren Ionenradius von Al^{3+} gegenüber Si^{4+} , welcher sich in einer Vergrößerung der durchschnittlichen T–O-Bindungslänge mit zunehmendem Al^{3+} -Gehalt ausdrückt. Hierbei zeigt sich, dass die Bindungslängenvergrößerung demjenigen Verhalten folgt, das von Jones (1968) für Gerüstsilikate in dem von Löwensteins Regel 'erlaubten' Bereich hergeleitet wurde. Dies kann als Indiz gewertet werden, dass keine grundsätzliche Veränderung des Mischungsverhaltens von Si^{4+} und Al^{3+} beim Überschreiten der von Löwenstein postulierten Grenzlinie auftritt. Ein weiterer beobachteter Effekt ist die Lanthanidenkontraktion, die einen grossen Einfluss auf die Zellgeometrie der Melilith-Typ Mischkristalle besitzt. Darüber hinaus kann eine stärkere Coulombsche Wechselwirkung zwischen den Teilstrukturen der Substanzen begründet angenommen werden, die sich aus dem Ersatz von Si^{4+} durch Al^{3+} einerseits und dem Austausch von Ca^{2+} durch Ln^{3+} andererseits ergibt, und die sich auch im thermischen Ausdehnungsverhalten widerspiegelt. Hierbei verhalten sich die Ln^{3+} -haltigen Aluminate des Melilith-Typs verstärkt 'dreidimensional' im Vergleich mit Gehlenit, dessen signifikant anisotropes Ausdehnungsverhalten einer typischen Schichtstruktur entspricht. Im Sodalith-Typ reduziert sich die thermische Ausdehnung aufgrund des gekoppelten Ersatzes, bedingt durch die stärkere Wechselwirkung zwischen dem Gerüst und den Käfigkationen.

Abstract

One of the most frequently quoted principles in the crystal chemistry and thermodynamics of aluminosilicates is Löwenstein's rule (Löwenstein, 1954). This rule comprises two main claims: i) strict alternation of interconnected $[\text{AlO}_4]$ - und $[\text{SiO}_4]$ -tetrahedra for an Al:Si-ratio of 1:1 and ii) an upper limit of 50 % for the substitution of Al^{3+} for Si^{4+} . While claim i) of the rule has been supported by many experiments and is understood in terms of thermodynamics, several counterexamples to claim ii) are known. Nevertheless, also claim ii) is to date often interpreted as a strict law. Here, it is shown that via a coupled substitution of $(\text{Ln}^{3+} + \text{Al}^{3+})$ for $(\text{Ca}^{2+} + \text{Si}^{4+})$ (with Ln = selected rare-earth-elements) Löwenstein's rule can systematically and continuously be violated. Contrary to the intuitive expectation that the breach of the rule would lead to structural conspicuities, only phenomena can be observed in the studied systems, the appearance of which can easily be rationalized in terms of classical crystal chemistry. They reflect the increased ionic radius of Al^{3+} compared to Si^{4+} , which leads to an increase of the mean T -O-bond length with increasing Al^{3+} -content. It is shown that the observed increase follows the trend, which was derived by Jones (1968) for framework silicates in the compositional range 'allowed' by Löwenstein's rule. This can be interpreted as an indication that no fundamental changes in the mixing properties of Si^{4+} and Al^{3+} occur beyond the borderline postulated by Löwenstein's rule. Another observed effect is the lanthanides' contraction, which strongly biases the metric of the melilite-type solid solutions. Furthermore, a higher Coulomb-interaction of the partial structures of the compounds can be assumed, which is due to the substitution of Al^{3+} for Si^{4+} on the one, and Ln^{3+} for Ca^{2+} on the other hand, and which is also reflected in the high-temperature behaviour of the corresponding compounds. The Ln^{3+} -bearing aluminates of the melilite-type exhibit an increased 'three-dimensional' character in comparison to gehlenite, the significantly anisotropic thermal expansion of which corresponds to a 'proper' layer-type structure. In the sodalite-type compounds, thermal expansion is significantly reduced, most probably due to stronger interactions between the framework and the cage-cations, which are caused by the coupled substitution.

Tabellenverzeichnis

1.1	Besetzung der Wyckoff-Lagen im Melilith-Strukturtyp	2
1.2	Auflistung einiger Vertreter des Åkermanit-Typs	3
1.3	Auflistung einiger Vertreter des Sodalith-Typs	5
7.1	Thermische Ausdehnungskoeffizienten von $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ und $\text{LnCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Tb}$	34
9.1	Thermische Ausdehnungskoeffizienten von $ \text{Ca}_8(\text{OH})_8 [\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ - SOD und $ \text{Eu}_2\text{Ca}_6(\text{OH})_8 [\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ - SOD	44

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der Melilith-Struktur	3
1.2	Schematische Darstellung der Sodalith-Struktur	4
4.1	Versuchsaufbau am hochauflösenden <i>D8</i> -Diffraktometer	22
4.2	Versuchsaufbau am Bildplattendiffraktometer	23
4.3	Versuchsaufbau an der Beamline B2 am <i>HASYLAB/DESY</i> , Hamburg . .	24
5.1	Zweidimensionales Pulverdiffraktogramm von $\text{TbCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ bei $T = 1109(11)$ K	25
6.1	Rietveld-Verfeinerung von $\text{Er}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$ mit $x = 0.5$	30
6.2	Zusammensetzungsabhängige Änderung der Zellparameter a und c von $\text{Ln}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$	30
6.3	Zusammensetzungsabhängige Änderung der durchschnittlichen T^2 -O-Bindungslänge in $\text{Ln}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$	31
7.1	Temperaturabhängigkeit der Zellparameter von $\text{TbCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$	34
7.2	Temperaturabhängigkeit der Zellparameter von $\text{SmCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$	34
7.3	Temperaturabhängigkeit der Zellparameter von $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$	35
7.4	c/a -Achsverhältnis der $\text{LnCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ als Funktion der Ordnungszahl . . .	35
8.1	Rietveld-Verfeinerung von $ \text{Eu}_2\text{Ca}_6(\text{OH})_8 [\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ - SOD	38
8.2	Zusammensetzungsabhängige Änderung des Zellparameters von $ (\text{Eu}_x\text{Ca}_{2-x})_4(\text{OH})_8 [(\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{1-x})_4\text{O}_{24}]$ - SOD	39
8.3	Zusammensetzungsabhängige Änderung der T -O-Bindungslänge in $ (\text{Eu}_x\text{Ca}_{2-x})_4(\text{OH})_8 [(\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{1-x})_4\text{O}_{24}]$ - SOD	40
8.4	Variation von T -O- T und $\cos \varphi$ in $ (\text{Eu}_x\text{Ca}_{2-x})_4(\text{OH})_8 [(\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{1-x})_4\text{O}_{24}]$ - SOD	40
8.5	Variation der M -O-Abstände und O- M -O-Winkel in $ (\text{Eu}_x\text{Ca}_{2-x})_4(\text{OH})_8 [(\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{1-x})_4\text{O}_{24}]$ - SOD	41
9.1	Temperaturabhängigkeit des Zellparameters der SOD-Typ-Verbindungen . .	44
9.2	Thermische Ausdehnung als Funktion des initialen Zellparameters	45
9.3	Schematische Darstellung der Melilith- und der Sodalith-Strukturen	47
9.4	Schematische Darstellung eines SOD-Käfigs	48

9.5	Übereinandergelegte Projektion der transformierten Sodalith- und Melilith-Strukturen	49
9.6	Die charakteristischen Zickzack-Ketten in der Projektion entlang \vec{a}'_3	50
10.1	Zusammensetzungsabhängige Variation der Zellparameter von $\text{Er}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$	53
10.2	Exzessvolumen von $\text{Er}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$	54
10.3	Exzessvolumen von $\text{Er}_{1-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Al}[\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_7]$	55
10.4	Zusammensetzungsabhängige Variation der Clinopyroxen-Zellparameter . .	56
10.5	Exzessvolumen der Clinopyroxen-Mischreihe	56

Kapitel 1

Einleitung und Zielsetzung

Walter Löwenstein hat 1954 mit seiner empirisch hergeleiteten sogenannten 'Aluminium-Vermeidungs-Regel (aluminium-avoidance-rule)' einen außerordentlich wertvollen und bis heute oft zitierten Beitrag zur Mineralogie und speziell zur Kristallchemie und Mischungsthermodynamik der Aluminosilikate geleistet (Löwenstein, 1954). Löwensteins Regel besteht aus zwei Hauptforderungen: i) strikt abwechselnde Abfolge von verknüpften $[\text{AlO}_4]$ - und $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern bei einem Al:Si-Verhältnis von 1:1 und ii) eine Obergrenze von 50 % für den Ersatz von Si^{4+} durch Al^{3+} . Die strikte Ordnung der beiden Kationen-Spezies bei einem Verhältnis von 1:1 auf einer kristallographischen Punktlage ist durch viele experimentelle Befunde belegt und thermodynamisch verstanden (z.B. Myers et al., 1998). Eine akzeptierte Ausnahme hiervon stellt das entropiebedingte Auftreten von Al/Si-Unordnung bei hohen Temperaturen dar (z.B. Tarling et al., 1988). Bis heute sind nur wenige Abweichungen von Punkt ii) der Regel bekannt, unter anderem der Fall des seltenen Minerals Bicchulit, $[\text{Ca}_8(\text{OH})_8][\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -SOD (Sahl und Chatterjee, 1977; Sahl, 1980). Die Löwensteinsche Regel ist in der Vergangenheit trotz der dokumentierten Gegenbeispiele oft als striktes Gesetz ausgelegt worden. Viele Wissenschaftler brachen daher ihre Experimente und auch Berechnungen bei einer Platzfraktion von $x_{\text{Al}}=0.5$ auf einer kristallographischen Punktlage ab, ohne den Versuch zu unternehmen, die von Löwenstein postulierte Grenze zu überschreiten. Darüber hinaus wird die Kenntnis der Regel anscheinend als selbstverständlich vorausgesetzt, so dass gelegentlich auf die Aufnahme von Löwensteins Arbeit in die Bibliographie schlicht verzichtet wird (z.B. Winkler et al., 2004). In dieser Arbeit wird gezeigt, dass durch eine gekoppelte Substitution von $(\text{Ca}^{2+} + \text{Si}^{4+})$ durch $(\text{Ln}^{3+} + \text{Al}^{3+})$ (mit Ln = ausgewählte Seltenerdelemente) zumindest im Melilith- und Sodalith-Strukturtyp Löwensteins Regel systematisch und kontinuierlich gebrochen werden kann. Die strukturellen Variationen in beiden Strukturtypen werden im Hinblick auf die gekoppelte Substitution diskutiert. Der Einfluss der Substitution auf das thermische Verhalten einiger Verbindungen wird erläutert und ein Modell für den Transformationsmechanismus vom Sodalith- zum Melilithstrukturtyp vorgestellt. Darüber hinaus wird eine Erweiterung des 'strain tensor'-Konzepts vorgeschlagen, die die Behandlung thermodynamisch relevanter Volumina von Mischkristallreihen erleichtern soll.

In Kapitel 1 dieser kumulativen Arbeit wird eine kurze Einführung in die untersuchten Strukturtypen gegeben. Die Kapitel 2 bis 5 geben einen kurzen Überblick über die Grundlagen, den Aufbau und die Auswertung der durchgeführten Experimente. In den Kapiteln

6 bis 10 werden die Ergebnisse aus den im Anhang beigefügten Originalpublikationen dargestellt. Eine Zusammenfassung und ein Ausblick schließen diese Arbeit in Kapitel 11 ab.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass in der vorliegenden Arbeit gemäß dem angelsächsischen Gebrauch durchgehend Dezimalpunkte verwendet wurden, da alle im Rahmen dieser Promotion entstandenen Veröffentlichungen in englischer Sprache angefertigt wurden.

1.1 Der Melilith-Strukturtyp

Der Aristotyp der Melilith-Struktur hat die Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ (z.B. Warren, 1930; Smith, 1953). Die allgemeine Formel für Verbindungen dieses Typs ist $M_2T^1[T_2^2X_7]$. Hierbei, wie auch im Folgenden, repräsentieren kursive Buchstaben kristallographische Platzsymbole. T^1 und T^2 bezeichnen die zwei topologisch verschiedenen, tetraedrisch von den Anionen X koordinierten Kationenlagen, während die zwischen den Tetraederschichten gelegenen M -Positionen meist von größeren Kationen besetzt werden. Die in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ von den Ionen eingenommenen Wyckoff-Positionen sind in Tabelle 1.1 zusammengefaßt. Eine schematische Darstellung der Melilith-Struktur zeigt Abbildung 1.1.

Tabelle 1.1: Besetzung der Wyckoff-Lagen im Melilith-Strukturtyp, $M_2T^1[T_2^2X_7]$, für die Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$.

Ion	Wyckoff-Lagesymbol	x	y	z
M	$4e$	x	$x + \frac{1}{2}$	z
T^1	$2a$	0	0	0
T^2	$4e$	x	$x + \frac{1}{2}$	z
X^1	$2c$	$\frac{1}{2}$	0	z
X^2	$4e$	x	$x + \frac{1}{2}$	z
X^3	$8f$	x	y	z

Es sind sehr viele Beispiele für Vertreter des Melilith-Strukturtyps bekannt. Das namensgebende Mineral Melilith kann mit der allgemeinen Formel $(Ca, Na)_2(Mg, Al)[(Si, Al)_2O_7]$ beschrieben werden. Bei Vertretern des Melilith-Typs können in erster Linie die Verbindungen des Åkermanit-Typs und des Gehlenit-Typs unterschieden werden. Im Åkermanit-Typ wird T^2 von nur einem Kationentyp besetzt. Einige Beispiele hierfür sind in Tabelle 1.2 aufgeführt.

Einige Vertreter des Åkermanit-Typs zeigen modulierte Strukturen, u.a. $Ca_2Mg[Si_2O_7]$ (z.B. Yang et al., 1997; McConnell et al., 2000), Fe-Åkermanit, $Ca_2Fe[Si_2O_7]$ (z.B. Seifert et al., 1987) und $Ca_2Co[Si_2O_7]$ (z.B. Kusaka et al., 2004). Ein Einfluß der Kationengrößen auf das Auftreten von modulierten Strukturen wurde unter anderem von Röthlisberger et al. (1990) dokumentiert.

Im Mineral Gehlenit, $Ca_2Al[AlSiO_7]$ (z.B. Louisnathan, 1971; Kimata und Ii, 1982) wird T^1 vollständig durch Al^{3+} , T^2 jeweils zur Hälfte durch Al^{3+} und Si^{4+} besetzt. Diese

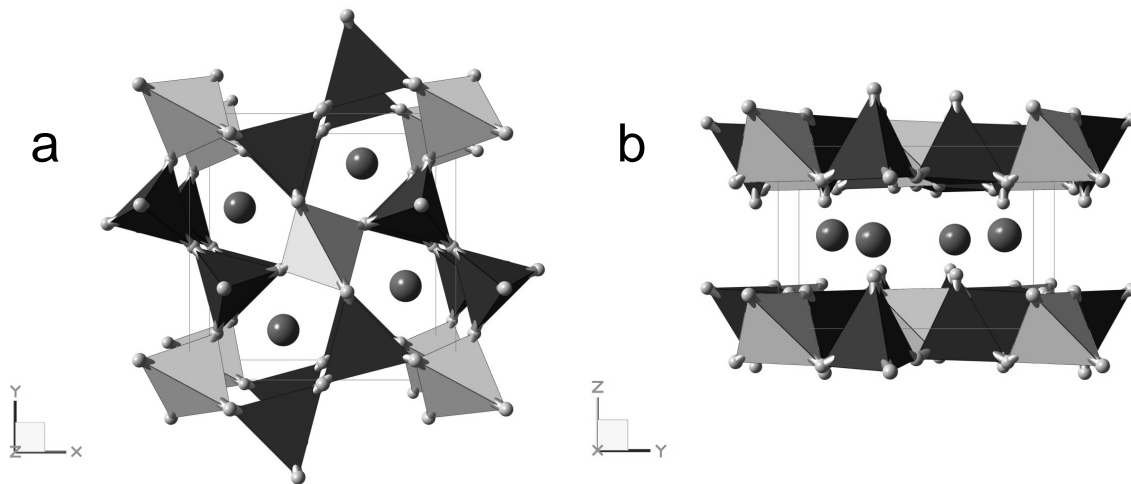


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Melilith-Struktur entlang der Gittervektoren $[001]$ (a) und $[100]$ (b). Kleine Kugeln repräsentieren X -, große Kugeln M -Positionen. Hellgraue Tetraeder stehen für die Koordinationspolyeder um T^1 , und die zu Doppeltraedern (Soro-Gruppen) verknüpften dunklen Tetraeder repräsentieren die Koordinationspolyeder um T^2 . Man beachte den schichtartigen Aufbau entlang $[001]$.

Tabelle 1.2: Name und chemische Zusammensetzung einiger Vertreter des Äkermanit-Typs. Originalpublikationen sind exemplarisch angegeben.

Mineralname	Chemische Formel	Ref.
Äkermanit	$\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$	Kimata und Ii (1981)
Co-Äkermanit	$\text{Ca}_2\text{Co}[\text{Si}_2\text{O}_7]$	Kimata (1983a)
Sr-Äkermanit	$\text{Sr}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$	Kimata (1983b)
Ba-Äkermanit	$\text{Ba}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$	Shimizu et al. (1995)
Gugiait	$\text{Ca}_2\text{Be}[\text{Si}_2\text{O}_7]$	Kimata und Ohashi (1982)
Hardystonit	$\text{Ca}_2\text{Zn}[\text{Si}_2\text{O}_7]$	Louisnathan (1984)
Melilith	$\text{NaCaAl}[\text{Si}_2\text{O}_7]$	Louisnathan (1970)
	$\text{Sr}_2\text{Mn}[\text{Si}_2\text{O}_7]$	Kimata (1985)
	$\text{Ba}_2\text{Zn}[\text{Ge}_2\text{S}_6\text{O}]$	Teske (1980)
	$\text{La}_2\text{Zn}[\text{Ga}_2\text{S}_6\text{O}]$	Teske (1985)
	$\text{Sr}_2\text{Zn}[\text{Ge}_2\text{S}_6\text{O}]$	Teske (1985)
	u. v. m.	

'gemischte' Besetzung von T^2 findet sich auch im Sr-Gehlenit, $\text{Sr}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ (z.B. Kimata, 1983b) und in $\text{Ca}_2\text{B}[\text{BSiO}_7]$ (Bauer, 1962).

Als weitere Vertreter des Melilith-Strukturtyps sind auch einige Alumino- und Gallo-Chalkogenide bekannt, unter anderem $\text{CaLaGa}[\text{Ga}_2\text{S}_6\text{O}]$ und $\text{SrLaGa}[\text{Ga}_2\text{S}_6\text{O}]$ (Teske, 1985), die Aluminate $M\text{CaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ mit $M = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Y}$ und Gallate $M\text{CaGa}[\text{Ga}_2\text{O}_7]$

mit $M = \text{La, Pr, Sm, Nd}$ (Durif und Forrat, 1958) sowie Vertreter der Mischkristallreihe $\text{CaLaGa}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_7$ (Antipov und Luzikova, 1993). Auch Sialone und Sione des Melilith-Typs sind bekannt, so z.B. $\text{Sm}_2\text{Si}[\text{Si}_2\text{O}_3\text{N}_4]$ und $\text{Ln}_2\text{Si}[\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_{3.5}\text{N}_{3.5}]$ mit $\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd, Sm}$ und Gd (Lauterbach und Schnick, 1999).

Mit der Einkristallzüchtung von Verbindungen des Melilith-Typs befassten sich unter anderem Liebertz und Stähr (1982) und Lejus et al. (1996), die Nd-dotierten Gehlenit als neues Lasermaterial identifizierten. Eine ausführliche Bibliographie zu weiteren Vertretern des Melilith-Strukturtyps findet sich z.B. bei Teske (1985).

Üblicherweise übersteigt die Platzfraktion des Al^{3+} auf der T^2 -Position, $x_{\text{Al}}^{T^2}$, in den bekannten Aluminosilikaten vom Melilith-Typ nicht den Wert 0.5, d.h. die Löwensteinsche Regel wird befolgt.

1.2 Der Sodalith-Strukturtyp

Die einfachste allgemeine Formel für Vertreter des Sodalith-(SOD)-Strukturtyps ist $[\text{M}_8\text{X}_2][\text{T}_{12}\text{O}_{24}]$ -SOD. Die Nomenklatur ist an die Empfehlung der IUPAC (McCusker et al., 2001) angelehnt. **M** und **X** bezeichnen hierbei Kationen, respektive Anionen, in den Sodalith- β -Käfigen. **T** sind die tetraedrisch von Sauerstoff koordinierten Kationen des Sodalith-Gerüsts. Die Struktur des Minerals Sodalith, $[\text{Na}_8\text{Cl}_2][\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$ -SOD, wurde erstmals von Pauling (1930) beschrieben und von Löns und Schulz (1967) verfeinert. In der Sodalith-Familie treten viele Symmetrien auf (z.B. Depmeier, 1984, 1992). Der Aristotyp der SOD-Topologie hat die Raumgruppe $Im\bar{3}m$ mit **M** auf der Wyckoff-Position $8c$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), **T** auf $12d$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0$), **O** auf $24h$ ($x, x, \frac{1}{2}$) und **X** auf $2a$ ($0, 0, 0$). Eine schematische Darstellung eines SOD- β -Käfigs zeigt Abbildung 1.2 am Beispiel der Struktur von Bicchulit, $[\text{Ca}_8(\text{OH})_8][\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -SOD (z.B. Sahl, 1980). Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Protonen der (OH)-Gruppen nicht abgebildet.

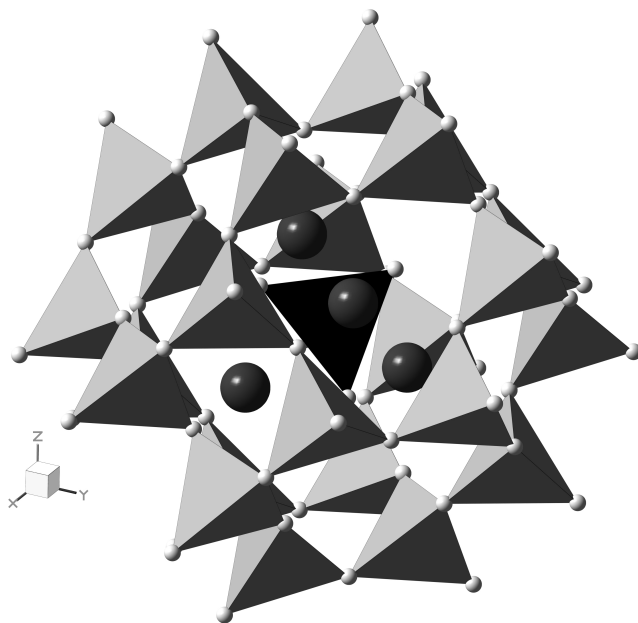


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Sodalith-Struktur am Beispiel eines β -Käfigs von Bicchulit. Kleine Kugeln repräsentieren O-, große Kugeln Ca-Positionen. Hellgraue Tetraeder stehen für die Koordinationspolyeder um die Kationen des Gerüsts. Das dunkle Tetraeder repräsentiert das $[\text{OH}]_4$ -Tetraeder. Die Protonen sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Vertreter des SOD-Strukturtyps gehören zu den am besten erforschten Materialien in der Klasse der semi-kondensierten Zeolithe (Weller, 2000). Eine grosse Zahl von Variationen der Zusammensetzung in Vertretern des SOD-Typs ist dokumentiert. Der SOD-Typ wird in verschiedene Untergruppen eingeteilt, u.a. die Nosean-, die Hauyn- und die Ultramarine-Untergruppe. Vertreter der Nosean-Gruppe enthalten beispielsweise zweiwertige Käfiganionen in alternierenden β -Käfigen und in der Hauyn-Untergruppe sind zwei einwertige gegen zweiwertige Käfigkationen ausgetauscht. Vertreter dieser Untergruppe lassen sich also durch die allgemeine Formel $|\mathbf{M}_2^{2+}\mathbf{M}_6^+\mathbf{X}_2|[\mathbf{T}_{12}\mathbf{O}_{24}]$ -**SOD** beschreiben. Ultramarine werden seit langer Zeit als Pigmente eingesetzt und sind verantwortlich für die Farbe des Halbedelsteins Lapis Lazuli. Eine stöchiometrische Formel für Ultramarine kann mit $|\mathbf{Na}_8$ (farbgebende Gruppe) $^{2-}|[\mathbf{Al}_6\mathbf{Si}_6\mathbf{O}_{24}]$ -**SOD** angegeben werden (z.B. Tarling et al., 1988). Hierbei wurde das Radikal \mathbf{S}_3^- als farbgebende Gruppe für die intensive blaue Farbe des Minerals identifiziert (u.a. Tarling et al., 1988). An diesem Beispiel wird deutlich, dass eine isoliert vorliegend instabile Verbindung als Gast im SOD- β -Käfig stabilisiert werden kann ('Matrixisolierung'). Ein weiteres Beispiel hierfür ist der Aluminatsodalith $|\mathbf{Ca}_8\mathbf{O}_2^{2-}|[\mathbf{Al}_{12}\mathbf{O}_{24}]$ -**SOD** (Ponomarev et al., 1971), in dem $[\mathbf{Ca}_4\mathbf{O}]^{6+}$ -Gruppen als Käfiggäste auftreten sollen.

Einige Beispiele für die Variation der Zusammensetzung auf allen Positionen der SOD-Struktur sind in Tabelle 1.3 aufgeführt. Diese Auflistung ist aufgrund der zahlreichen Ersatzmöglichkeiten als rein exemplarisch aufzufassen. Gleiches gilt wegen der intensiven Erforschung der SOD-Materialien auch für die Angabe der Referenzen. Ausführliche Abhandlungen finden sich u.a. in Weller (2000) und Depmeier (2005).

Tabelle 1.3: Name und chemische Zusammensetzung einiger Vertreter des Sodalith-Typs. Originalpublikationen sind exemplarisch angegeben.

Mineralname	Chemische Formel	Ref.
Sodalith	$ \mathbf{Na}_8\mathbf{Cl}_2 [\mathbf{Al}_6\mathbf{Si}_6\mathbf{O}_{24}]$ - SOD	Pauling (1930)
Nosean	$ \mathbf{Na}_8(\mathbf{SO}_4) \cdot \mathbf{H}_2\mathbf{O} [\mathbf{Al}_6\mathbf{Si}_6\mathbf{O}_{24}]$ - SOD	Hassan und Buseck (1989)
Tetraedrit	$ \mathbf{Cu}_{12}\mathbf{Sb}_8\mathbf{S}_2 [\mathbf{Cu}_{12}\mathbf{S}_{24}]$ - SOD	Wuensch (1964)
Bicchulit	$ \mathbf{Ca}_8(\mathbf{OH})_8 [\mathbf{Al}_8\mathbf{Si}_4\mathbf{O}_{24}]$ - SOD	Sahl (1980)
Ultramarin 'Reckitts Blau'	$ \mathbf{Na}_{7.5}\mathbf{S}_{4.5} [\mathbf{Al}_6\mathbf{Si}_6\mathbf{O}_{24}]$ - SOD	Tarling et al. (1988)
	$ \mathbf{Dy}_4(\mathbf{MoO}_4)_2 [\mathbf{Al}_8\mathbf{Si}_4\mathbf{O}_{24}]$ - SOD	Roth et al. (1989)
'Gallobicchulit'	$ \mathbf{Ca}_8(\mathbf{OH})_8 [\mathbf{Ga}_8\mathbf{Si}_4\mathbf{O}_{24}]$ - SOD	Binsted et al. (1998)
	$ \mathbf{Na}_8(\mathbf{NO}_2)_2 [\mathbf{Al}_6\mathbf{Ge}_6\mathbf{O}_{24}]$ - SOD	Bachmann und Buhl (1989)
	$ \mathbf{Ca}_8(\mathbf{WO}_4)_2 [\mathbf{Al}_{12}\mathbf{O}_{24}]$ - SOD	Depmeier (1988b)
	$ \mathbf{Sr}_8(\mathbf{CrO}_4)_2 [\mathbf{Al}_{12}\mathbf{O}_{24}]$ - SOD	Depmeier (1988b)
	$ \mathbf{Zn}_7\mathbf{Cl}_2 [\mathbf{P}_{12}\mathbf{N}_{24}]$ - SOD	Schnick und Lücke (1992)
	u. v. m.	

Eine strukturelle Besonderheit an der Sodalith-Struktur ist das, von Pauling (1930) als 'partial collapse' bezeichnete, dreidimensionale (globale) Tiltsystem, das u.a. von Depmeier (1984) quantifiziert wurde. Darüber hinaus treten weitere Verzerrungen der Struktur auf. Hierbei sind Symmetrie erhaltende (z.B. tetragonale Tetraederverzerrung, Depmeier, 1984) und Symmetrie zerstörende Verzerrungen (z.B. 'twisting', Bernotat und Penting-

haus, 1991) zu unterscheiden. Wenn die Wechselwirkungen zwischen den drei Teilstrukturen des Sodaliths (Gerüst, Käfiganionen, Käfigkationen) zu strukturellen Frustrationen führen, treten bei SOD-Vertretern kommensurabel und inkommensurabel modulierte Strukturen auf (z.B. Depmeier, 1992). Ordnungs-/Unordnungs-Phänomene sind in allen drei Teilstrukturen dokumentiert (z.B. Löns und Schulz, 1967; Depmeier, 1988a; Roth et al., 1989).

Erstaunlich viele Gegenbeispiele zu Löwensteins Regel gehören zum SOD-Strukturtyp. Einige sind Bicchulit, $|\text{Ca}_8(\text{OH})_8|[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -**SOD**, der zu Bicchulit dimorphe, tetragonale Kamaishilit (Ushida und Iiyama, 1981), $|\text{Ca}_8(\text{OH})_8|[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -**SOD** und das von Roth et al. (1989) beschriebene $|\text{Dy}_4(\text{MoO}_4)_2|[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -**SOD**. Auffällig ist, dass alle diese Verbindungen ein Al:Si-Verhältnis von 2:1 aufweisen. Löns (1969) berichtete von SOD-Vertretern mit variablen Al:Si-Verhältnissen zwischen 2.0 und 5.0, die bei der Synthese von Al-reichen Hauyn-Calciumsulfat-Aluminatsodalithen aufgetreten seien.

Kapitel 2

Theorie der Röntgenbeugung

Bei der Röntgenbeugung handelt es sich um die Beugung ebener Wellen an periodischen Mustern. Eine ähnliche Beschreibung kann bei der Beugung von Elektronen, Neutronen und Atomen verwendet werden. In der gemeinsamen quasiklassischen, kinematischen Theorie geht die Quantenmechanik ausschließlich durch die Beschreibung der Teilchen als Wellen ein. Die Anwendbarkeit der kinematischen Theorie ist an einige Bedingungen geknüpft, bei deren Nichterfüllung die dynamische Theorie verwendet werden muss. Eine einfallende Welle regt an allen Orten im Kristall, \vec{r} , Materie zur Emission Huygensscher Kugelwellen unterschiedlicher Phase und Amplitude an. Diese interferieren und erreichen den Ort der Beobachtung. Im Rahmen der kinematischen Theorie wird vorausgesetzt, dass der Primärstrahl dabei keinen Intensitätsverlust erleidet, der gebeugte Strahl nicht erneut gebeugt wird ('Mehrfachbeugung') und keine Wechselwirkungen zwischen Primärstrahl und gebeugtem Strahl auftreten. Bei hinreichend kleinen, unperfekten Kristallen reicht diese Theorie zur Beschreibung der Röntgenbeugung aus.

2.1 Kristallgeometrie und Röntgenbeugung

In periodischen Mustern gilt für das Auftreten konstruktiver Interferenz zweier erzeugter Kugelwellen der gleichen Wellenlänge λ , dass der Gangunterschied zwischen ihnen einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entsprechen muss. Dieser Sachverhalt wird für den dreidimensionalen Fall durch die so genannten Laue-Gleichungen formuliert:

$$\vec{a}_i (\vec{s} - \vec{s}_0) = n_i. \quad (2.1)$$

Hierbei sind die \vec{a}_i die Basisvektoren des dreidimensional-periodischen Musters, \vec{s} und \vec{s}_0 die Wellenvektoren der gebeugten und der einfallenden Welle, $n_i \in \mathbf{Z}$ und per definitionem

$$|\vec{s}| = |\vec{s}_0| = \frac{1}{\lambda}. \quad (2.2)$$

Diese Forderung mündet in die äquivalenten Ewald- und Bragg-Gleichungen. Die Ewald-Gleichung formuliert die Beugungsbedingung im reziproken Raum:

$$\vec{s} - \vec{s}_0 = \vec{h}, \quad (2.3)$$

mit

$$\vec{h} = \sum_{i=1}^3 h_i \vec{a}_i^*. \quad (2.4)$$

Hierbei sind die h_i die Millerschen Indizes der beugenden Netzebene des dreidimensional-periodischen Musters sowie die \vec{a}_i^* die Basisvektoren des reziproken Gitters. Das reziproke Gitter

$$\vec{a}_i^* = \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{[\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3]}, \quad (2.5)$$

ist als kontravariantes System zum direkten Gitter definiert, mit $i, j, k =$ zyklisch 1, 2, 3. Die Bragg-Gleichung formuliert diese Beugungsbedingung gleichwertig zur Ewald-Gleichung, allerdings für den direkten Raum:

$$\lambda = 2d_{\vec{h}} \sin \vartheta. \quad (2.6)$$

Hierbei ist ϑ der so genannte Glanzwinkel. 2ϑ wird als Beugungswinkel bezeichnet und ist derjenige Winkel, der von den Wellenvektoren \vec{s} und \vec{s}_0 eingeschlossen wird. $d_{\vec{h}}$ ist der Netzebenenabstand der beugenden Netzebenenchar und wird ausgedrückt als:

$$d_{\vec{h}} = \frac{1}{|\vec{h}|}. \quad (2.7)$$

Beide Formulierungen der Beugungsbedingung verknüpfen die Wellenlänge sowie die Richtungen von einfallender und gebeugter Welle mit der Geometrie des dreidimensional-periodischen Musters.

2.2 Kristallstruktur und Röntgenbeugung

Als Streuzentren für elektromagnetische Strahlung wirken die Elektronen in der bestrahlten Materie. Im konkreten Fall der Nutzung von Röntgenbeugung in Kristallen bedarf es also zusätzlich der Information über die einzelnen, an den Elektronen der Atome/ Ionen des Kristalls gebeugten Wellen, die durch Interferenz die resultierende Welle bilden. Da die Elektronen nicht stationär am Ort \vec{r} verbleiben, kann nur eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen am Ort \vec{r} angegeben werden. Daher wird als resultierende Welle $\vec{F}_{\vec{h}}$ diejenige bezeichnet, die aus denjenigen Wellen durch Interferenz entsteht, die an jedem Ort \vec{r} der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ gebeugt werden. Diese resultierende Welle wird auch Strukturfaktor genannt und ist die Fourier-Transformierte der Streudichte. Die Streudichte für eine periodische Struktur ist wiederum periodisch:

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{r}_n), \quad (2.8)$$

wobei \vec{r}_n ein Translationsvektor des direkten Gitters ist. Daher reicht im Folgenden die Integration über alle Wellen aus, die in einem Elementarzellenvolumen gebeugt werden.

Der Streubeitrag jedes Atoms im Elementarzellenvolumen wird in erster Linie durch die Anzahl der Elektronen der betreffenden Atomsorte ausgedrückt, dem Atomformfaktor f . Nimmt man an, dass Atome kugelförmige Gebilde sind, ist f ausschließlich von der Atomsorte und $(\sin \vartheta/\lambda)$ abhängig. Die Abhängigkeit von $(\sin \vartheta/\lambda)$ liegt darin begründet, dass Atome keine eindimensionalen Gebilde sind. Zwei Wellen, die in der Elektronenhülle desselben Atoms gebeugt werden, sind also bereits außer Phase. Nur für $(\sin \vartheta/\lambda) = 0$ ist f gleich der Anzahl der Elektronen des entsprechenden Atoms.

Jedes der gebeugten Wellenpakete hat eine zur Elektronendichte am Beugungsort proportionale Amplitude und einen Phasenwinkel δ im Bezug auf ein am Ursprung des direkten (und reziproken) Raumes gebeugtes Wellenpaket. Dieser Phasenwinkel lässt sich ausdrücken als:

$$\delta = 2\pi \vec{h} \vec{r} = 2\pi(hx + ky + lz), \quad (2.9)$$

wobei sich die Miller-Indizes h, k, l aus

$$\vec{h} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^* \quad (2.10)$$

ergeben. x, y, z sind die fraktionellen Koordinaten des Beugungsorts im Bezug auf die Basisvektoren des direkten Gitters. Für den Strukturfaktor ergibt sich:

$$\vec{F}_{\vec{h}} = \sum_j f_j \cdot e^{i\delta} \text{ oder } \vec{F}_{\vec{h}} = \int_V \rho_{\vec{r}} \cdot e^{2\pi i \vec{h} \vec{r}} dV. \quad (2.11)$$

Der Bezug zur Elektronendichte ρ am Ort (x, y, z) wird verdeutlicht durch:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \cdot e^{-i\delta} \cdot \vec{F}_{\vec{h}}. \quad (2.12)$$

Die messbare Streuintensität $I_{\vec{h}}$ ist proportional dem Absolutquadrat des Strukturfaktors $\vec{F}_{\vec{h}}$:

$$I_{\vec{h}} \propto \left| \vec{F}_{\vec{h}} \right|^2. \quad (2.13)$$

Bei der Messung der Streuintensität geht also die Information über den Phasenwinkel verloren, da

$$\vec{F}_{\vec{h}} = \left| \vec{F}_{\vec{h}} \right| \cdot e^{i\delta}. \quad (2.14)$$

Es sei darauf hingewiesen, dass durch Röntgenbeugung gewonnene Informationen stets eine räumliche und zeitliche Mittelung über die Situation im bestrahlten Teil des Kristalls darstellen.

2.3 Allgemeine Datenreduktion

Um die Strukturamplituden $\left| \vec{F}_{\vec{h}} \right|$ aus den gemessenen Streuintensitäten $I_{\vec{h}}$ zu extrahieren, bedarf es grundsätzlich einer Datenreduktion. Unabhängig von der Art des Beugungsexperiments, Einkristall- oder Pulverbeugung, können folgende Korrekturfaktoren berücksichtigt werden:

$$I_{\vec{h}} = I_0 \cdot \left| \vec{F}_{\vec{h}} \right|^2 \cdot L \cdot P \cdot H \cdot A \cdot T \cdot E \cdot S, \quad (2.15)$$

wobei I_0 die Intensität des Primärstrahls darstellt. L wird als Lorentz-Faktor bezeichnet und korrigiert eine im konkreten Experiment auftretende nicht ideale Monochromasie der verwendeten Strahlung. Der Polarisationsfaktor P korrigiert die Intensitätsminderung aufgrund des unterschiedlichen Verhaltens von senkrecht und parallel zur Beugungsebene polarisierter Strahlung. H bezeichnet den Flächenhäufigkeitsfaktor, der, abhängig vom Beugungsexperiment, dem Zusammenfallen von Reflexen einer Netzebenenchar Rechnung trägt. A korrigiert die Abschwächung der Intensität aufgrund von Absorption in der Probe und T die Intensitätsminderung, die aufgrund der thermischen Bewegung der Atome in einer Struktur auftritt. Der Extinktionsfaktor E beruht auf der dynamischen Theorie der Röntgenbeugung und trägt der Nichteinhaltung der Bedingungen für die Anwendung der kinematischen Theorie Rechnung. S ist ein als Skalierungsfaktor bezeichneter Proportionalitätsfaktor, der korrigiert, dass absolute Strukturformfaktoren berechnet werden, die jedoch bezüglich der im konkreten Experiment gemessenen Intensitäten skaliert werden müssen.

2.3.1 Der Lorentz-Faktor

Der Lorentz-Faktor L korrigiert die Verfälschung der Beugungsintensität aufgrund der endlichen Aufenthaltsdauer τ eines reziproken Gitterpunktes in der Ewald-Kugel. Diese Aufenthaltsdauer liegt darin begründet, dass auch bei ideal-monochromatischer Strahlung die Darwin-Breite eines Reflexes nicht unterschritten werden kann. Daher besitzt in einem solchen Fall die Ewald-Kugel keinen scharf definierten Radius R , wobei $R = |\vec{s}_0| = 1/\lambda$, siehe auch Gleichung 2.2.

Die Verweildauer eines reziproken Gitterpunktes in der Schale der Ewald-Kugel entspricht dem Quotienten des in der Ewald-Kugel zurückgelegten Wegs s und der Geschwindigkeit v , mit der dieser Gitterpunkt die Schale der Ewald-Kugel durchläuft. Hierbei ist $s = (t/\cos \vartheta)$, wobei t die 'Dicke' der Schale bezeichnet, die aufgrund der Darwin-Breite berücksichtigt werden muß. Die Geschwindigkeit v ergibt sich aus der Winkelgeschwindigkeit ω und dem Abstand des reziproken Gitterpunktes vom Ursprung. Dieser Abstand ist $\left| \vec{h} \right| = (1/d_{\vec{h}})$, wobei gemäß Gleichung 2.6 $d_{\vec{h}} = (\lambda/2 \sin \vartheta)$. Unter der Annahme, dass $(\omega/\lambda) = \text{const.}$ und unter Verwendung von t als Proportionalitätsfaktor ergibt sich die Beziehung:

$$\tau \propto \frac{1}{2 \cos \vartheta \sin \vartheta} = \frac{1}{\sin 2\vartheta} = L. \quad (2.16)$$

2.3.2 Der Polarisationsfaktor

Die Elektronen der Atome werden durch das elektrische Wechselfeld der einfallenden Röntgenstrahlung in Schwingung versetzt und emittieren eine Dipolstrahlung. Die Intensität der Dipolstrahlung ist senkrecht zur Schwingungsrichtung des Dipols am größten und in Schwingungsrichtung null. Zerlegt man unpolarisierte, einfallende Röntgenstrahlung in eine Komponente $I_{0\perp}$ mit einem senkrecht und eine Komponente $I_{0\parallel}$ mit einem parallel zur (von \vec{s} und \vec{s}_0 aufgespannten) Beugungsebene schwingenden elektrischen Feld, so gilt für die in Richtung \vec{s} emittierten Intensitäten:

$$I_{\perp} \sim I_{0\perp} \text{ und } I_{\parallel} \sim I_{0\parallel} \cdot \cos^2 2\vartheta. \quad (2.17)$$

Bei unpolarisierter Röntgenstrahlung ist $I_{0\parallel} = I_{0\perp} = \frac{I_0}{2}$, und mit

$$I = I_{\perp} + I_{\parallel} = I_0 \cdot \frac{(1 + \cos^2 2\vartheta)}{2} \quad (2.18)$$

ergibt sich der Polarisationsfaktor zu

$$P = \frac{(1 + \cos^2 2\vartheta)}{2}. \quad (2.19)$$

Hieraus resultiert, dass die im Kristall gebeugte Strahlung partiell polarisiert ist. Dieser Umstand erhält große Bedeutung bei der Verwendung von Monochromatoren.

2.3.3 Der Flächenhäufigkeitsfaktor

Der Flächenhäufigkeitsfaktor H beschreibt die zu einer Intensität $I_{\vec{h}}$ beitragende Zahl symmetrieäquivalenter Netzebenen. Die Größe von H hängt nicht nur von der Symmetrie des untersuchten Kristalls und der betrachteten Flächenschar $\langle hkl \rangle$ ab, sondern auch von der eingesetzten Messmethode. So ist H für eine Flächenschar $\langle hhh \rangle$ eines kubischen Systems bei einer Pulvermethode $H = 8$, da alle 8 symmetrieäquivalenten Flächen auf einen Kegelmantel beugen, bei einer Drehkristallaufnahme ist für diesen Fall $H = 4$, da sich die 8 äquivalenten Flächen in die h - und \bar{h} -Schichtlinie aufteilen. Bei einer Messung am automatischen Einkristalldiffraktometer (AED) schließlich ist H stets 1, da immer ein spezieller reziproker Gitterpunkt betrachtet wird.

2.3.4 Der Absorptionsfaktor

Beim Durchgang durch ein absorbierendes Medium wird die Intensität der einfallenden Strahlung, I_0 , gemindert. Diese Intensitätsabschwächung, ΔI , ist proportional zum durchschrittenen Weg durch das Medium, Δx , und zur Ausgangsintensität, I_0 , sowie einem materialabhängigen Faktor, μ :

$$\Delta I = -\mu \cdot I_0 \cdot \Delta x. \quad (2.20)$$

Die erste Ableitung dieser Funktion nach der Weglänge ergibt eine Proportionalität zur ursprünglichen Funktion,

$$\left(\frac{dI}{dx}\right) = -\mu \cdot I_0 \propto -\mu \cdot I_0 \cdot \Delta x, \quad (2.21)$$

so dass für die Abhängigkeit der Intensität I vom durchschrittenen Weg eine Exponentialfunktion nahe liegt:

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x}. \quad (2.22)$$

μ wird als linearer Absorptionskoeffizient bezeichnet. Enthält ein Volumen, gebildet aus der Fläche F und der Tiefe dx , genau N_A Atome einer Atomsorte A , ist die Dichte ρ des Materials als Masse m pro Volumen V gegeben durch:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{N_A \cdot \frac{M_A}{N_L}}{F \cdot dx}, \quad (2.23)$$

woraus sich mit M_A der Molmasse des Atoms und N_L der Avogadro-Konstante für die Anzahl der Atome A pro Flächeneinheit, N_A/F , ergibt:

$$\frac{N_A}{F} = \frac{\rho \cdot dx \cdot N_L}{M_A}. \quad (2.24)$$

Die Schwächung des Primärstrahls ist also sowohl davon abhängig, wieviele Atome pro bestrahlter Flächeneinheit vorhanden sind, als auch vom Absorptionsverhalten der jeweiligen Atomsorte A . Diese spezifische Eigenschaft der Atome bezeichnet man mit μ_A . Für die prozentuale Abschwächung des Primärstrahls gilt dann:

$$\frac{dI}{I} = -\frac{N_A}{F} \cdot \mu_A = -\frac{\rho \cdot dx \cdot N_L}{M_A} \cdot \mu_A. \quad (2.25)$$

Nach Umformung von Gleichung 2.25 und Vergleich mit Gleichung 2.20 ergibt sich μ_A zu:

$$\mu_A = \frac{M_A}{N_L} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A. \quad (2.26)$$

Da in der Regel die untersuchten Substanzen aus mehreren Atomsorten bestehen, muss über die verschiedenen Atomsorten summiert werden, um einen Ausdruck für das spezifische Absorptionsverhalten der Verbindung pro Formeleinheit, μ_{FE} , zu erhalten:

$$\mu_{\text{FE}} = \sum_{i=1}^k n_i \cdot (\mu_A)_i, \quad (2.27)$$

wobei n_i die Anzahl des i -ten Atoms pro Formeleinheit repräsentiert. Es ergibt sich mit M_{FE} als Molmasse der Formeleinheit:

$$\mu_{\text{FE}} = \rho \cdot \sum_{i=1}^k \left(\frac{n_i \cdot M_i}{M_{\text{FE}}}\right) \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i. \quad (2.28)$$

Man beachte, dass $(\mu/\rho)_i$ von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung abhängt. Tafeln für die Werte von $(\mu/\rho)_i$ ('mass attenuation coefficients') für die Elemente bei verschiedenen Wellenlängen finden sich bei Creagh und Hubbel (2004).

2.3.5 Der Temperaturfaktor

Bei der Abhängigkeit des Atomformfaktors f von $(\sin \vartheta/\lambda)$ wurde die dreidimensionale Ausdehnung der Atome berücksichtigt, jedoch keinerlei Beitrag, der einer Vibration der Atome um ihre Gleichgewichtslage entspräche. Die Stärke dieser Vibration ist temperaturabhängig, hängt darüber hinaus jedoch auch von der Masse des Atoms, dem Bindungstyp, der Bindungsstärke und, bei gerichteten Bindungen, der Bindungsrichtung ab. Die thermische Auslenkung ('thermal displacement') um die Gleichgewichtslage verstärkt die Abschwächung des Atomformfaktors. Eine solche Wärmebewegung \vec{p}_j ist gegeben durch:

$$\vec{p}_j = \vec{p}_j^0 + \vec{s}_j(t). \quad (2.29)$$

$\vec{s}_j(t)$ repräsentiert hierbei eine zeitabhängige Verschiebung. Für den Strukturfaktor $\vec{F}_{\vec{h}}$ ergibt sich daher:

$$\vec{F}_{\vec{h}} = \sum_j f_j \cdot e^{2\pi i(hx+ky+lz)} = \sum_j f_j \cdot e^{2\pi i\vec{p}_j^0 \cdot (h+k+l)} \cdot e^{2\pi i\vec{s}_j \cdot (h+k+l)}. \quad (2.30)$$

Der zweite Exponentialfaktor wird auch 'overall displacement parameter', T , genannt. Dieser Faktor wird in eine Taylorreihe entwickelt. Unter Berücksichtigung, dass der Mittelwert der Verschiebung null ist, liefert die anschließende Rücktransformation in einen exponentiellen Ausdruck:

$$T = e^{-(2\pi)^2[\vec{s}_j \cdot (h+k+l)]^2}, \text{ oder } e^{-(2\pi)^2[\vec{s}_j \cdot \vec{h}]^2}. \quad (2.31)$$

Für eine isotrope thermische Auslenkung ergibt sich der Temperaturfaktor T zu

$$T = e^{-2B \cdot \left(\frac{\sin 2\vartheta}{\lambda}\right)^2}, \quad (2.32)$$

wobei $B = 8\pi^2 \cdot \bar{u}^2$ als Debye-Waller-Faktor bezeichnet wird und \bar{u}^2 den Mittelwert des Quadrats der isotropen thermischen Auslenkung im direkten Raum in \AA^2 darstellt.

Geht man davon aus, dass die temperaturbedingten Schwingungen der Teilchen nicht in alle Raumrichtungen gleich sind, muss für den thermischen Auslenkungsparameter ein anisotroper Ansatz erfolgen. Für diese Betrachtungsweise ergibt sich der Ausdruck:

$$T = e^{-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{23}kl + 2\beta_{31}lh)}, \quad (2.33)$$

wobei $\beta_{ij} = 2\pi^2 \overline{x_i x_j}$ die anisotropen thermischen Auslenkungsparameterkomponenten sind.

2.3.6 Der Extinktionsfaktor

Bei großen idealen Einkristallen reicht die kinematische Theorie für die Beschreibung der Beugung nicht aus. Für die in dieser Arbeit verwendeten Pulvermethoden ist aufgrund der Korngröße der Proben das Auftreten von Extinktion vernachlässigbar. Der Vollständigkeit halber wird im Folgenden kurz auf primäre und sekundäre Extinktion eingegangen.

2.3.6.1 Primäre Extinktion

Pro Beugung an einer Netzebene erfährt eine Welle einen Phasensprung von $\pi/2$. Wird der Primärstrahl mit der Phase σ am Ort \vec{a} gebeugt, besitzt der gebeugte Strahl die Phase $\sigma + \pi/2$. Für den gebeugten Strahl erfüllt aber die 'darüber liegende' Netzebene wieder die Beugungsbedingung und wird erneut gebeugt. Seine Phasenverschiebung bei identischem Wellenvektor \vec{s} im Bezug auf den Primärstrahl beträgt π , so dass durch destruktive Interferenz der Primärstrahl geschwächt wird. Diese Art der Extinktion führt dazu, dass die beobachteten Strukturamplituden viel geringer sind als die berechneten, $|\vec{F}_o| \ll |\vec{F}_c|$. Darüber hinaus kann die Intensität des Primärstrahls erheblich gemindert werden. Primäre Extinktion kann durch die Erzeugung von Rissen und Störungen im Kristall, z.B. durch die Kältebehandlung in Flüssigstickstoff, reduziert werden.

2.3.6.2 Sekundäre Extinktion: Mosaikblöcke

Die meisten Einkristalle bestehen aus kleinen Mosaikblöcken, deren Gitterorientierung um einen geringen Winkelbetrag abweicht. Ein Mosaikblock-Kristall, der keinerlei Anzeichen von Extinktion aufweist, wird 'ideal unvollkommen' bezeichnet. Hauptsächlich von Extinktion betroffen sind Reflexe bei niedrigem ($\sin \vartheta/\lambda$), weil sie in der Regel die höchsten Intensitäten haben und dadurch auch die größte Intensitätsminderung erleiden. Entweder müssen bei der Strukturverfeinerung diese Reflexe aus dem Datensatz entfernt, oder eine Korrekturmethode nach Darwin (1922) verwendet werden. Hierbei wird ein sekundärer Extinktionskoeffizient g entsprechend dem Absorptionskoeffizienten eingeführt, der sowohl vom Kristallindividuum als auch von der verwendeten Strahlung abhängt, aber nicht physikalisch begründet ist:

$$|\vec{F}_o| = |\vec{F}_c| \cdot e^{-gI_c}. \quad (2.34)$$

Durch eine Auftragung von (I_c/I_o) gegen I_c , mit I_o der gemessenen und I_c der berechneten Intensität aller betroffenen Reflexe, erhält man annähernd eine Gerade mit der Steigung $2g$. Eine verbesserte Korrekturfunktion für sekundäre Extinktion bei Röntgenbeugung leitete Zachariasen (1963) her.

2.3.7 Der Skalierungsfaktor

Bei der Bestimmung des Skalierungsfaktors S kann man sich des so genannten 'Wilson-Plots' bedienen. Hierbei wird $\bar{I}^{rel} = (I/LPHAEI_0) = S |\vec{F}|^2 T$ gegen $(\sin \vartheta/\lambda)^2$ aufgetragen. In jedem geeigneten Intervall in $(\sin \vartheta/\lambda)^2$ wird dann ein Mittelwert für \bar{I}^{rel} gebildet. $|\vec{F}|^2$ wird angenähert als $\sum_j f_j^2$. Es ergibt sich:

$$\frac{\bar{I}^{rel}}{\sum_j f_j^2} = S \cdot e^{-2B(\frac{\sin \vartheta}{\lambda})^2}. \quad (2.35)$$

Durch eine Logarithmierung dieser Gleichung erhält man bei der Auftragung von

$\ln \left(\bar{I}^{rel} / \sum_j f_j^2 \right)$ gegen $(\sin \vartheta / \lambda)^2$ eine Gerade mit der Steigung $-2B$ (B = Debye-Waller-Faktor) und dem Ordinatenachsenabschnitt $\ln S$.

Kapitel 3

Das Strain-Tensor-Konzept

Die Geometrie der Elementarzelle einer Substanz hängt von intensiven Größen wie der Temperatur T , dem Druck p oder auch der Zusammensetzung x ab. Während die Thermodynamik in erster Linie die Änderung des Volumens eines Stoffes in Abhängigkeit von den intensiven Größen betrachtet, bemüht sich die Kristallphysik um eine Beschreibung der Anisotropie der auftretenden Verzerrungen. Die beobachtete makroskopische Deformation eines Kristalls ist dabei die Folge von (kooperativen) Änderungen, die auf mikroskopischer Ebene stattfinden. Diese lokalen Prozesse können z.B. Ordnungsprozesse von Atomen/Ionen auf kristallographischen Punktlagen sein, aber auch die Bildung von magnetischen oder elektrischen Dipolen oder kleine Verschiebungen von Atomen/Ionen in einer Struktur.

Eine Deformation ('strain') kann sowohl kontinuierlich verlaufen, z.B. durch die thermische Ausdehnung einer Substanz, als auch spontan auftreten, wie z.B. bei einer temperaturinduzierten Phasentransformation. Ausführliche Abhandlungen über die Bedeutung von spontaner Deformation bei Phasentransformationen finden sich unter anderem in Carpenter (1988, 1992); Carpenter et al. (1998); Carpenter und Salje (1998); Putnis (1992); Salje (1991, 1992a,b, 1993) und Redfern (1995).

3.1 Tensordarstellung

Prinzipiell müssen bei der Verwendung des Strain-Tensor-Konzepts zwei Grenzfälle unterschieden werden: Der Ansatz nach Lagrange, der die Deformation bezogen auf den Initialzustand betrachtet, und der Ansatz nach Euler, nach dem der Finalzustand als Bezugspunkt herangezogen wird. Aus Gründen der Übersichtlichkeit behandelt diese Arbeit nur den linearen Deformationstensor nach Lagrange.

Der Ausgangspunkt für das Konzept von Spannung ('stress'), Dehnung ('strain') und Elastizität ist das Hookesche Gesetz, in Tensornotation:

$$[\sigma_{ij}] = [C_{ijkl}] : [e_{kl}], \quad (3.1)$$

wobei $[\sigma_{ij}]$ den Spannungs-, $[e_{kl}]$ den Dehnungs- und $[C_{ijkl}]$ den Tensor der Elastizitätsmoduln darstellt. In der Regel teilt man den unsymmetrischen Dehnungstensor in einen symmetrischen Deformationstensor $[\varepsilon_{ij}]$ und einen antisymmetrischen Tensor $[\omega_{ij}]$. Oft

wird ausschließlich $[\varepsilon_{ij}]$ betrachtet, da $[\omega_{ij}]$ eine formerhaltende Rotation repräsentiert. Ist die Spannung eine skalare Größe, repräsentiert z.B. eine homogene Temperaturänderung oder einen hydrostatischen Druck, reduziert sich die Stufe des materialabhängigen Tensors, z.B.:

$$[\varepsilon_{ij}] = [\alpha_{ij}] \cdot \Delta T, \quad (3.2)$$

wobei $[\alpha_{ij}]$ dem Tensor der thermischen Ausdehnung entspricht oder

$$[\varepsilon_{ij}] = [\chi_{ij}] \cdot \Delta p, \quad (3.3)$$

mit dem Tensor der Kompressibilität $[\chi_{ij}]$.

Eine ausführliche Abhandlung über den Tensor der thermischen Ausdehnung findet sich z.B. bei Küppers (2003), und mit der Handhabung der Kompressibilität kristalliner Substanzen beschäftigten sich u.a. Angel (2000) und Holzapfel (2001).

3.2 Zellparameter und Strain-Tensor-Komponenten

Die Ableitung der Strain-Tensor-Komponenten aus den Zellparametern von Kristallen wurde für den monoklinen Fall von Ohashi und Burnham (1973) und unter Bezugnahme auf die klassische Kontinuums-Theorie im allgemeinen Fall von Schlenker et al. (1978) dargestellt. Seien a , b , c , α , β und γ die Zellparameter eines Kristalls, dann ergeben sich die Strain-Tensor-Komponenten ε_{ij} zu:

$$\varepsilon_{11} = \frac{a_1 \sin \beta_1 \sin \gamma_1^*}{a_0 \sin \beta_0 \sin \gamma_0^*} - 1, \quad (3.4)$$

$$\varepsilon_{22} = \frac{b_1 \sin \alpha_1}{b_0 \sin \alpha_0} - 1, \quad (3.5)$$

$$\varepsilon_{33} = \frac{c_1}{c_0} - 1, \quad (3.6)$$

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21} = \frac{1}{2} \left[\frac{b_1 \sin \alpha_1 \cos \gamma_0^*}{b_0 \sin \alpha_0 \sin \gamma_0^*} - \frac{a_1 \sin \beta_1 \cos \gamma_1^*}{a_0 \sin \beta_0 \sin \gamma_0^*} \right], \quad (3.7)$$

$$\varepsilon_{13} = \varepsilon_{31} = \frac{1}{2} \left[\frac{a_1 \cos \beta_1}{a_0 \sin \beta_0 \sin \gamma_0^*} + \frac{\cos \gamma_0^*}{\sin \gamma_0^*} \cdot \left(\frac{b_1 \cos \alpha_1}{b_0 \sin \alpha_0} - \frac{c_1 \cos \alpha_0}{c_0 \sin \alpha_0} \right) - \frac{c_1 \cos \beta_0}{c_0 \sin \beta_0 \sin \gamma_0^*} \right], \quad (3.8)$$

und

$$\varepsilon_{23} = \varepsilon_{32} = \frac{1}{2} \left[\frac{b_1 \cos \alpha_1}{b_0 \sin \alpha_0} - \frac{c_1 \cos \alpha_0}{c_0 \sin \alpha_0} \right], \quad (3.9)$$

wobei der Index '0' für den Initial- und '1' für den Endzustand steht und ein Superskript '*' entsprechende Größen des reziproken Gitters anzeigt. Die Berechnung der Strain-Tensor-Komponenten aus zwei Sätzen von Zellparametern ermöglicht für die Änderung verschiedener Zustandsvariablen unter anderem das Programm STRAIN von Ohashi (in Hazen und Finger, 1982).

3.3 Das Strain-Ellipsoid

Die Darstellung tensorieller Eigenschaften von Materialien erfolgt in der Regel über die Repräsentationsflächen. Die wohl bekannteste Repräsentationsfläche ist die Quadric eines Tensors φ_{ij} :

$$\varphi_{ij}x_i x_j = C, \quad (3.10)$$

die in Hauptachsenform mit den Hauptachsen X_1 , X_2 und X_3 und mit den Eigenwerten φ_1 , φ_2 und φ_3 als

$$\varphi_1 X_1^2 + \varphi_2 X_2^2 + \varphi_3 X_3^2 = C \quad (3.11)$$

beschrieben werden kann. Die zweite Repräsentationsfläche ist das so genannte Strain-Ellipsoid für Materialeigenschaften, die bei der Änderung einer Zustandsvariable eine Deformation bewirken. Ein kugelförmiger Kristall mit dem Radius $r = 1$ wird bei der Änderung einer Zustandsvariablen V zu einem Ellipsoid deformiert. Ist hierfür die Materialeigenschaft $[\varphi_{ij}]$ verantwortlich, so ist die Länge der Hauptachsen des Ellipsoids gegeben mit $(1 + \varphi_1 \Delta V)$, $(1 + \varphi_2 \Delta V)$ und $(1 + \varphi_3 \Delta V)$. Das Strain-Ellipsoid kann durch

$$\frac{X_1^2}{(1 + \varphi_1 \Delta V)^2} + \frac{X_2^2}{(1 + \varphi_2 \Delta V)^2} + \frac{X_3^2}{(1 + \varphi_3 \Delta V)^2} = 1 \quad (3.12)$$

repräsentiert werden. Zur Visualisierung einer Deformation wird in der Regel diese Repräsentationsfläche gewählt, da sie häufig anschaulicher ist als die Quadric, welche beim Auftreten von positiven und negativen Tensorkomponenten die Form eines Hyperboloids hat.

3.4 Ableitung thermodynamisch relevanter Größen

Für die thermodynamisch relevanten Volumendaten in Abhängigkeit von T (thermische Volumenausdehnung β), p (Volumenkompressibilität χ) und n_k (partielles Molvolumen V_k) gilt:

$$\beta = \frac{1}{\tilde{V}} \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_{p, n_k}, \quad (3.13)$$

$$\chi = -\frac{1}{\tilde{V}} \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial p} \right)_{T, n_k} \quad \text{und} \quad (3.14)$$

$$V_k = \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial n_k} \right)_{p, T, n_{i \neq k}}, \quad (3.15)$$

wobei n_k die Stoffmenge der Komponente k und \tilde{V} das Molvolumen des Stoffes darstellt. Hierbei ergeben sich bei infinitesimalen Änderungen der Zustandsvariablen die Volumenkoeffizienten aus der invarianten Spur des entsprechenden Tensors.

Bei der Betrachtung von Mischkristallreihen ist es üblich, die Zellparameter der Mischkristallreihe mit Polynomen n . Grades anzupassen. Dieser Vorgang wird meist intuitiv durchgeführt, ohne dass eine weitergehende Verwendung der gewonnenen Polynome erfolgt. Sehr oft werden dann zusätzlich aus den Zellparametern der Mischkristallreihe die Strain-Tensor-Komponenten (z.B. im Programm STRAIN von Ohashi, in Hazen und Finger, 1982) und das Volumen (z.B. Angel et al., 1998; Carpenter et al., 2001) berechnet und separat mit Polynomen angepasst. Auch das Exzessvolumen, definiert als die Abweichung des beobachteten Volumens von der linearen Abhängigkeit von der Zusammensetzung, wird in der Regel mit einem gesonderten Polynom angepasst. Das Exzessvolumen, V^{ex} , ist eine zur Aufstellung eines thermodynamischen Mischungsmodells gebräuchliche Größe. Traditionelle Exzess-Funktionen sind hierbei z.B.:

$$V^{ex} = W_A x(1-x)^2 + W_B x^2(1-x) \quad (3.16)$$

für asymmetrische und

$$V^{ex} = W_{AB} x(1-x) \quad (3.17)$$

für symmetrische Mischungen (z.B. Hazen und Finger, 1982). Hierbei stehen W_A , W_B und W_{AB} für die so genannten Wechselwirkungsparameter und x repräsentiert die Zusammensetzung.

Kapitel 4

Röntgenpulverdiffraktometrie

4.1 Labordiffraktometer

Für die Messungen im Haus kamen zwei Röntgenpulverdiffraktometer zum Einsatz. Phasenanalysen und Verfeinerungen von Raumtemperaturstrukturen wurden an Hand von Diffraktogrammen vorgenommen, die mit einem hochauflösenden *Bruker – AXS-D8*-Diffraktometer gemessen wurden. Die Hochtemperaturdiffraktionsexperimente fanden an einem *MAR2000*-Bildplattendiffraktometer statt.

4.1.1 Hochauflösende Pulverdiffraktometrie

Der Aufbau des *D8*-Diffraktometers ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Das Diffraktometer arbeitet in Parallelstrahl-Geometrie mit einer parabolischen Multischicht-Optik und einem asymmetrisch geschnittenen ('v-groove') Monochromator als primäre Optik. Als Röntgenquelle diente eine 2.2-kW-Kupferröhre. Mit dem Monochromator ist eine Trennung der $K\alpha_{1,2}$ -Linien möglich, daher wurde ausschließlich $\text{Cu-}K\alpha_1$ -Strahlung verwendet. Ein ortsempfindlicher ('position-sensitive') *Braun*-Detektor (PSD) wurde mit einer Schrittweite von $\Delta 2\vartheta = 0.0085^\circ$ im Winkelbereich von 10 - $120^\circ 2\vartheta$ eingesetzt. Ein optisches Verfahren mit Hilfe eines Lasers diente zur Justage der Höhe der Pulverflächpräparate. Die Probenträger bestanden aus Glas. Die Probe wurde während der Messung um $\pm 5\text{mm/s}$ in x -Richtung bewegt.

4.1.2 Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie

Der Aufbau des verwendeten Bildplattendiffraktometers (Imaging Plate, IP) ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Als Röntgenquelle diente eine 2.0-kW-Molybdänröhre. Bei allen Messungen erfolgte die Selektierung der charakteristischen Strahlung über einen Graphit-(002)-Monochromator. Die Trennung der $K\alpha_{1,2}$ -Linien war jedoch nicht möglich. Zwei im Abstand von 10 cm aufeinanderfolgende Kreuzschlitzblendensysteme erlauben die Anpassung des Strahlprofils. Als Detektor wurde ein *MAR2000* Imaging-Plate Detektor eingesetzt. Die Bildplatte hat einen Durchmesser von 30 cm bei einer Pixelgröße von $150 \times 150 \mu\text{m}$ und besteht aus dem Speicherleuchtstoff BaFBr:Eu^{2+} (Thoms et al., 1991).

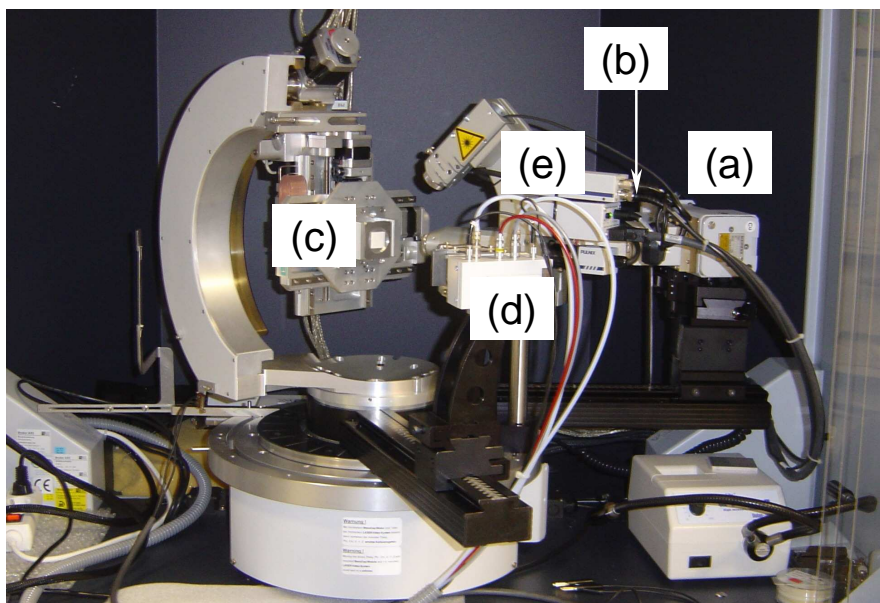


Abbildung 4.1: Versuchsaufbau am hochauflösenden *Bruker – AXS-D8*-Diffraktometer. Gekennzeichnet sind die Röntgenröhre (a), die primäre Optik (Monochromator, Gobel-Spiegel) (b), die Probe (c), der *Braun-PS*-Detektor (d) und der Laser für die Probenhöhenjustage (e).

Wird BaFBr:Eu^{2+} mit Röntgenlicht bestrahlt, entstehen angeregte Elektronen, die ortsaufgelöst in metastabilen Farbzentren erhalten bleiben. Die Bildplatte kann durch photo-stimulierte Lumineszenz ausgelesen werden (von Seggern et al., 1988). Die Pulverproben wurden in SiO_2 -Glaskapillaren präpariert, die im Verlauf einer Messung um 360° um die Kapillarenachse gedreht wurden.

Für die Hochtemperaturexperimente kamen eine *Huber*- und eine im Haus gefertigte Heizgabel zum Einsatz. Die Temperatur wurde über ein Pt/PtRh10-Thermoelement nahe der Probenkapillare gemessen. Die Kalibrierung des Thermoelements erfolgte unter Verwendung der von Enck und Dommel (1965) angegebenen Werte für die thermische Ausdehnung von Halit.

4.2 Synchrotronstrahlungs-Diffraktometer

Es ist seit dem Bau von Synchrotron-speicherringen möglich, die mit hoher Intensität und Brillanz (Anzahl von Photonen einer einheitlichen Energie pro Raumwinkel und Zeit) vorhandene Röntgenstrahlung einer solchen Anlage für Beugungsexperimente zu verwenden. Synchrotronstrahlung wird bei der Beschleunigung von elektrisch geladenen Teilchen (Elektronen e^- oder Positronen e^+) emittiert. Die Teilchen werden hierbei in einem Linearbeschleuniger auf relativistische Geschwindigkeit beschleunigt und dann in einem Magnetfeld auf einer geschlossenen Bahn gehalten. Die Ablenkung der Teilchen erfolgt dabei über Umlenkmagneten, Undulatoren oder Wiggler. Undulatoren und Wiggler bestehen aus einer Abfolge von Magneten, die in abwechselnder Nord-Süd-Ausrichtung

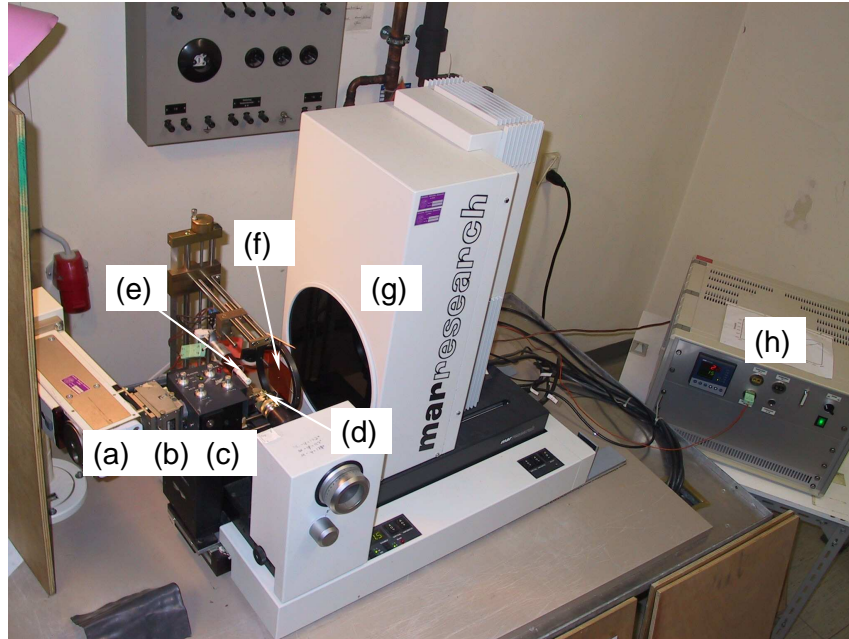


Abbildung 4.2: Versuchsaufbau am Bildplattendiffraktometer. Gekennzeichnet sind die Röntgenröhre (a), der Monochromator (b), das Kreuzschlitzblendensystem (c), der Goniometerkopf mit der Probenkapillare (d), die im Hause konstruierte Heizgabel (e), der Primärstrahlfänger (f), der Bildplattendetektor (g) und der Temperaturregler (h).

hintereinander geschaltet sind. Da sich die geladenen Teilchen in einem Magnetfeld auf einer Kreisbahn bewegen, geraten sie in Undulatoren und Wigglern auf eine wellenförmige Bahn. Bei Wigglern ist das Magnetfeld jedoch stärker als bei Undulatoren. Die erzeugte Strahlung wird in Richtung der Bewegung der strahlenden Ladung in einem kleinen Winkelbereich abgegeben. Die Experimente sind daher tangential um den Speicherring angeordnet.

Am Versuchsstand ('beamline') B2 am *HASYLAB/DESY*, Hamburg (Knapp et al., 2004a) wurden Röntgenpulverdiffraktionsexperimente mit monochromatischer Synchrotronstrahlung der Wellenlänge $\lambda=0.69835(5)$ Å durchgeführt. Es wurde ein Si-(111)-Doppelkristallmonochromator zur Selektierung der gewünschten Wellenlänge verwendet, die anhand der Lage von sechs Reflexen von Silizium SRM640b (NIST, National Institute of Standards and Technology) verfeinert wurde. Die gebeugte Strahlung wurde mit dem ortsfest auslesbaren Bildplattendetektor (*OBI*, Knapp et al., 2004b) aufgenommen. Für die Hochtemperaturexperimente kam ein *Stoe*-Kapillarenofen zum Einsatz. Die Temperatur wurde über ein Ni/CrNi-Thermoelement nah an der Probenkapillare gemessen. Das Thermoelement wurde unter Verwendung der von Pathak und Vasavada (1970) angegebenen Werte für die thermische Ausdehnung von Halit kalibriert. Alle Diffraktogramme wurden im 'direct beam'-Experimentaufbau gegen eine konstante Primärstrahlintensität aufgenommen. Der Versuchsaufbau an der Beamline B2 ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

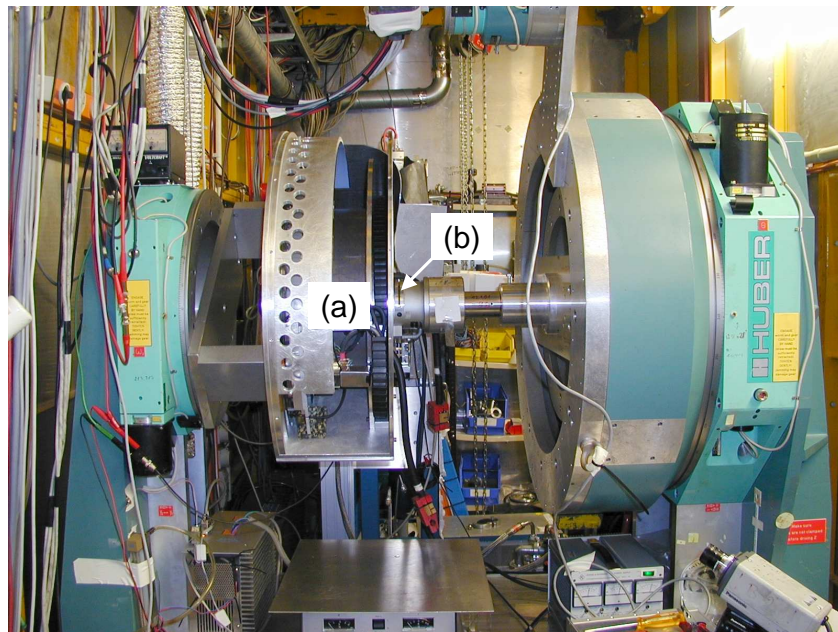


Abbildung 4.3: Versuchsaufbau an der Beamline B2 am *HASYLAB/DESY*, Hamburg, mit dem *OBI*-Detektor (a) und dem teilweise verdeckten *Stoe*-Ofen, angedeutet mit (b).

Kapitel 5

Datenauswertung

5.1 Datenreduktion bei zweidimensionalen Diffraktogrammen

Die Röntgenpulverdiffraktionsexperimente am Bildplattendiffraktometer ergeben zweidimensionale Beugungsbilder. Die typischen Debye-Scherrer-Ringe eines solchen Diffraktogramms sind in Abbildung 5.1 dargestellt.



Abbildung 5.1: Zweidimensionales Pulverdiffraktogramm von $\text{TbCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ (Melilith-Strukturtyp) bei $T = 1109(11)$ K, aufgenommen am *MAR2000*-Bildplattendiffraktometer.

Das Diffraktogramm besteht hierbei aus 2000×2000 Pixeln. Zweidimensionale Beugungsbilder können ohne eine vorhergehende spezielle Datenreduktion mit den Standardver-

fahren der Pulverdiffraktometrie nicht ausgewertet werden, da die Intensitätsdaten als Funktion von zwei Ortskoordinaten (x, y) vorliegen. Das Ergebnis dieser Datenreduktion ist ein eindimensionales Diffraktogramm, in dem jeder gemessenen Intensität ein Beugungswinkel 2ϑ zugeordnet wird. Im Anschluß kann dieses Diffraktogramm mit den in 5.2 beschriebenen Techniken ausgewertet werden.

5.1.1 Geometriekorrektur

Die von einer Netzebenenschar $\{hkl\}$ einer Pulverprobe abgebeugte Strahlung verteilt sich im Idealfall gleichmäßig über einen Kegelmantel mit dem Gesamtöffnungswinkel 4ϑ . Ist die Bildplattennormale genau parallel zur Primärstrahlrichtung \vec{s}_0 , ergibt der Schnitt der Kegelmantel mit der Bildplatte konzentrische Kreise um den Primärstrahlfleck. In der Regel ist die vollständige Parallelität nicht gegeben, sondern die Bildplattennormale ist um einen gewissen Winkel gegen \vec{s}_0 verkippt. Daher ergeben sich aus den Kegelmantelschnitten Ellipsen. Als erster Schritt der Datenreduktion muss deshalb die Lage des Primärstrahls bezüglich der Bildplattenmitte sowie die Verkipfung der Bildplatte bezüglich \vec{s}_0 bestimmt werden. Bei bekanntem Abstand zwischen Probe und Bildplatte und bekannter Wellenlänge können dann alle Pixelkoordinaten (x, y) einem entsprechenden Beugungswinkel 2ϑ zugeordnet werden. Diese Bestimmung erfolgt über die Anpassung von Ellipsen an einige der Pulverringe (Hammersley et al., 1996). In dieser Arbeit wurde die Geometriekorrektur mit Hilfe des Programms 'FIT2D' von Hammersley (1987-2001) durchgeführt. Der Abstand zwischen Probenkapillare und Bildplatte wurde zuvor unter Verwendung einer in 'FIT2D' implementierten Standardroutine aus dem Diffraktogramm einer NaCl-Pulverprobe bestimmt.

5.1.2 Integration

Die Transformation von einem zweidimensionalen in ein eindimensionales Pulverdiffraktogramm bezeichnet man als Integration. Hierbei wird jedes Pixel P der Bildplatte einem Beugungswinkelintervall i in $\Delta 2\vartheta$ ('bin') zugeordnet. Dabei werden die Intensitäten I_{P_i} aller Pixel innerhalb des Intervalls i addiert. Um dem Umstand Rechnung zu tragen, dass die Zahl der Pixel im Intervall i mit zunehmendem Beugungswinkel 2ϑ zunimmt, wird die Summe der Intensitäten auf die Anzahl der Pixel, N_{P_i} , im entsprechenden Intervall normiert. Das ergibt die durchschnittliche Intensität pro Pixel im Intervall i :

$$\bar{I}_i = \frac{\sum_{i=1}^{N_{P_i}} I_{P_i}}{N_{P_i}}. \quad (5.1)$$

Am Ende des Transformationsvorgangs erhält man ein eindimensionales Pulverdiffraktogramm, das mit den Standardmethoden ausgewertet werden kann. Der Fehler für die gemessene Intensität I_i^o an der Stelle i wird in der konventionellen Pulverdiffraktometrie als $\sigma_{I_i^o} = \sqrt{I_i^o}$ angenommen. Chall et al. (2000) haben gezeigt, dass für mehrfach gemessene Intensitäten bei einem Beugungswinkel eine Poisson-Verteilung der Intensität mit einer mittleren Intensität \bar{I}_i und einer Standardabweichung $\sigma = \sqrt{\bar{I}_i}$ beobachtet wird. In diesem Fall kann σ numerisch aus

$$\sigma = \frac{1}{N_{P_i} - 1} \sum_{i=1}^{N_{P_i}} (\bar{I}_i - I_{P_i})^2 \quad (5.2)$$

bestimmt werden. Die Anwendung der konventionellen Methode der Intensitätenfehlerberechnung führt aufgrund der Wichtung zu nicht aussagekräftigen, systematisch zu kleinen Güteparametern bei der anschließenden Rietveld-Verfeinerung. Chall et al. (2000) zeigten allerdings, dass dies in erster Linie die Standardabweichungen der verfeinerten Parameter beeinflusst und weniger die Werte für die Parameter selbst. Da z.B. Bindungslängen und -winkel und deren Fehler in dieser Arbeit für die Rietveld-Verfeinerungen verwendeten Programm aus geometrischen Zusammenhängen berechnet werden, wurden die mit dem Programm 'FIT2D' integrierten Diffraktogramme unkorrigiert verwendet. Die Möglichkeit einer Korrektur bietet sich z.B. mit dem Programm 'Two2One' (Vogel, 2001; Vogel et al., 2002).

5.2 Strukturverfeinerung: Die Rietveld-Methode

Rietveld (1967) entwickelte eine Methode zur Verfeinerung von Kristallstrukturen aus Pulverdiffraktogrammen unter Vorgabe eines bekannten Strukturmodells. Hierbei wird über das Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate ein vollständiges, berechnetes Diffraktogramm einem gemessenen Diffraktogramm angepasst. Das Diffraktogramm errechnet sich aus den Strukturen der im Pulverpräparat enthaltenen Phasen sowie aus geometrischen Faktoren des Experimentaufbaus und anderen instrumentellen Parametern und weiteren Probeneigenschaften. Das Ziel des Verfahrens ist die simultane beste Anpassung an alle gemessenen $I^{obs}(2\vartheta)$ -Paare. Beim Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate wird die Zahl S_I minimiert, wobei

$$S_I = \sum_j w_j (I_j^{obs} - I_j^{calc})^2 \quad (5.3)$$

und j den j .ten Schritt in einem Diffraktogramm darstellt, welches in Schritten einer gewissen Schrittbreite $\Delta(2\vartheta)$ aufgenommen wurde. Entsprechend ist I_j^{obs} die beim j ten Schritt beobachtete, I_j^{calc} die bei j berechnete Intensität und w_j der Wichtungsfaktor, der als reziproke Varianz der gemessenen Intensität am Punkt j definiert ist. Im Standardverfahren, bei dem der statistische Fehler des Messwerts I_j^{obs} als (im Gaussschen Sinne) normalverteilt angenommen wird, ist $w_j = 1/\sigma_j^2 = 1/I_j^{obs}$, aber auch andere (nicht mit der statistischen Theorie konforme) Wichtungen sind bekannt, z.B. $w_j = 1/(I_j^{obs})^e$, mit $e \approx 2$ (Toraya, 1998).

Die Intensitäten des berechneten Diffraktogramms setzen sich aus den strukturellen Beiträgen der einzelnen Phasen gemäß Kapitel 2 und einem Beitrag durch den Untergrund zusammen. Hierbei wird über die berechneten Beiträge benachbarter Bragg-Reflexionen in einem gewissen 2ϑ -Bereich summiert, da die einzelnen Reflexe durch Profilkfunktionen angenähert werden, die strenggenommen erst im Unendlichen keinen Beitrag mehr leisten. Die berechnete Intensität bei j kann angegeben werden als:

$$I_j^{calc} = S \sum_{\vec{h}} \left| \vec{F}_{\vec{h}} \right|^2 \varphi(2\vartheta_j - 2\vartheta_{\vec{h}}) P_{\vec{h}} L_{\vec{h}} A + I_j^{BG}. \quad (5.4)$$

Hierbei ist S ein Skalierungsfaktor, $L_{\vec{h}}$ enthält den Lorentz-, den Polarisations- und den Flächenhäufigkeitsfaktor, $P_{\vec{h}}$ korrigiert eine mögliche Vorzugsorientierung (Textur), und A steht für die Absorption in der Probe. I_j^{BG} ist die Untergrundintensität am Punkt j . Für die in dieser Arbeit ausschließlich mit dem Programm 'Fullprof' (Rodriguez-Carvajal, 2002) durchgeführten Strukturverfeinerungen wurden die Untergrundintensitäten durch lineare Interpolation zwischen vorgegebenen Stützstellen bestimmt. φ steht für die verwendete Profilmfunktion. In dieser Arbeit wurde eine Pseudo-Voigt-Funktion (PV) als Profilmfunktion verwendet, welche aus einem Anteil $(1-\eta)$ Gauss- (G) und einem Anteil (η) einer Lorentzfunktion (L) besteht:

$$PV(2\vartheta) = \eta L + (1 - \eta)G. \quad (5.5)$$

Die Abhängigkeit der Halbwertsbreite $\Gamma_{\vec{h}}$ vom Beugungswinkel wird hierbei nach dem Modell von Cagliotti (Cagliotti et al., 1958) dargestellt:

$$\Gamma_{\vec{h}}^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W. \quad (5.6)$$

Hierbei sind U , V und W verfeinerbare Parameter. Einen ausführlichen Überblick über die Rietveld-Methode gibt z.B. Young (1993). Richtlinien für das Vorgehen bei Rietveld-Verfeinerungen wurden von McCusker et al. (1999) aufgestellt.

Kapitel 6

Gekoppelte Substitutionen im Melilith-Strukturtyp

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Veröffentlichung

L. Peters, K. Knorr, W. Depmeier

Structural variations in the solid-solution series $Ln_xCa_{2-x}Al[Al_{1+x}Si_{1-x}O_7]$ with $0 \leq x \leq 1$ and $Ln=La, Eu, Er$,

Z. anorg. allg. Chem. (2005) im Druck,

zusammengefasst. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass ausgehend von Gehlenit sehr viel mehr Si^{4+} durch Al^{3+} ersetzt werden kann, als durch die Löwensteinsche Regel erlaubt ist. Hierbei wird eine gekoppelte Substitution von $(Ca^{2+} + Si^{4+})$ durch $(Ln^{3+} + Al^{3+})$ vorgenommen. Verbindungen der Zusammensetzungen $La_xCa_{2-x}Al[Al_{1+x}Si_{1-x}O_7]$ sowie $Eu_xCa_{2-x}Al[Al_{1+x}Si_{1-x}O_7]$ beziehungsweise $Er_xCa_{2-x}Al[Al_{1+x}Si_{1-x}O_7]$ wurden bei 1773 K und normalen atmosphärischen Bedingungen für $\Delta x = 0.125$ synthetisiert. Elektronenstrahlröntgenmikroanalysen ergaben, dass die Zusammensetzungen der Proben innerhalb von 2 % den nominellen Zusammensetzungen entsprachen. Rietveld-Verfeinerungen gegen Röntgenpulverdiffraktogramme zeigten, dass die Produkte in der Raumgruppe $P4_21m$ kristallisieren, ohne dass Änderungen in den Wyckoff-Lagen der Ionen gegenüber dem Melilith-Strukturtyp auftreten. Abbildung 6.1 zeigt beispielhaft das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung für die Er-haltige Verbindung mit $x = 0.5$.

Alle dargestellten Verbindungen $Ln_xCa_{2-x}Al[Al_{1+x}Si_{1-x}O_7]$ mit $0 < x < 1$ stehen im Widerspruch zu Löwensteins Regel. Die Änderungen der Zellparameter aller drei Mischkristallreihen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x sind in Abbildung 6.2 aufgetragen.

Die Zellgeometrie spiegelt dabei verschiedene strukturelle Variationen wider. Der Ersatz von Si^{4+} durch Al^{3+} führt in allen Mischreihen zu einer vergleichbaren Vergrößerung der durchschnittlichen T^2 -O-Bindungslänge. Der lineare Anstieg in Abhängigkeit von der Al-Platzfraktion auf T^2 , $x_{Al}^{T^2}$, ist in Abbildung 6.3 gezeigt. Diese Abbildung demonstriert auch die gute Übereinstimmung mit einem Polynom erster Ordnung, das von Jones (1968) für die durchschnittliche T-O-Bindungslänge aus Tektosilikaten abgeleitet wurde. Jones

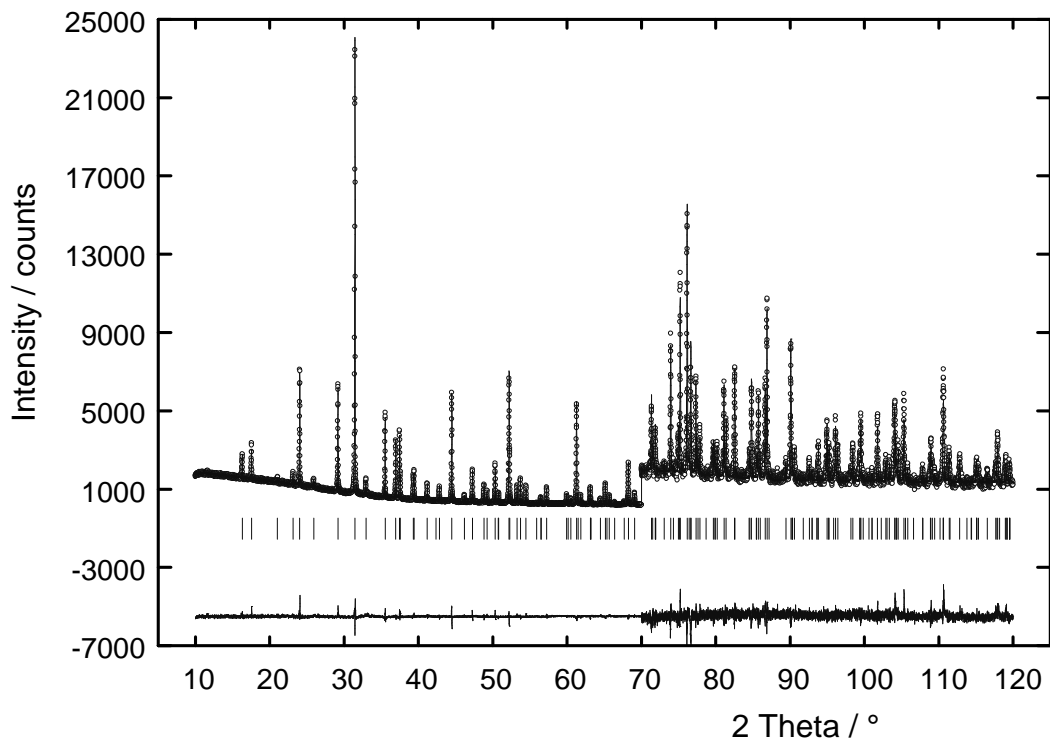


Abbildung 6.1: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung (Linie) gegen das gemessene Pulverdiffraktogramm (Kreise) von $\text{Er}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$ mit $x=0.5$. Unterhalb des Diffraktogramms sind die berechneten Reflexlagen und die Differenzkurve abgebildet. Ab $2\vartheta > 70^\circ$ wurden alle Intensitäten mit dem Faktor 10 multipliziert.

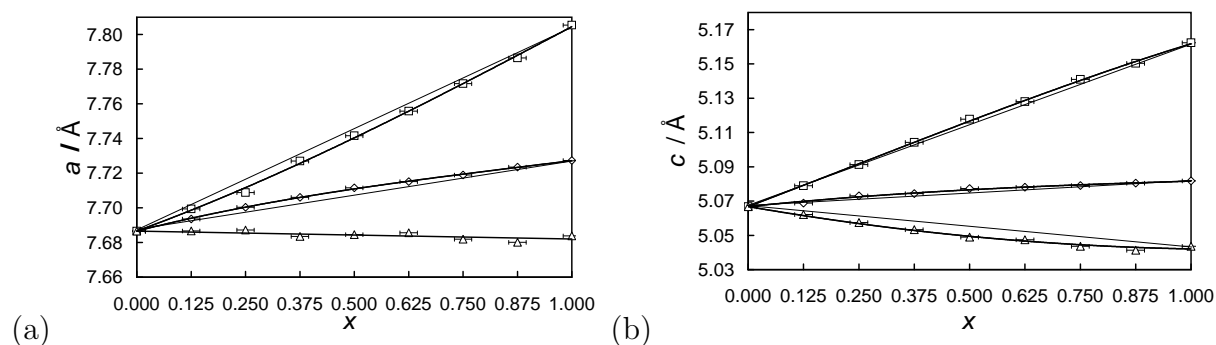


Abbildung 6.2: Zusammensetzungsabhängige Änderung der Zellparameter a (a) und c (b) von $(\text{Ln}_x\text{Ca}_{2-x})\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$, mit $\text{Ln} = \text{La}^{3+}$ (Quadrate), Eu^{3+} (Rauten) und Er^{3+} (Dreiecke). Dickgedruckte Linien entsprechen polynomischen Fits an die gemessenen Datenpunkte. Dünne Linien repräsentieren ein Verhalten gemäß der Vegardschen Regel (Vegard und Dale, 1928)

(1968) untersuchte ausschließlich Verbindungen, deren Aluminiumgehalt sich in den von Löwensteins Regel geforderten Grenzen bewegte. Der Autor extrapolierte eine reine Al-O-Bindungslänge von $1.759(6) \text{ \AA}$, in voller Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen

(1.76(2)Å). Daher kann Jones (1968) implizite Annahme einer linearen Abhängigkeit der T -O-Bindungslänge vom Aluminiumgehalt auch für den von Löwensteins Regel untersagten Zusammensetzungsbereich durch diese Arbeit gestützt werden.

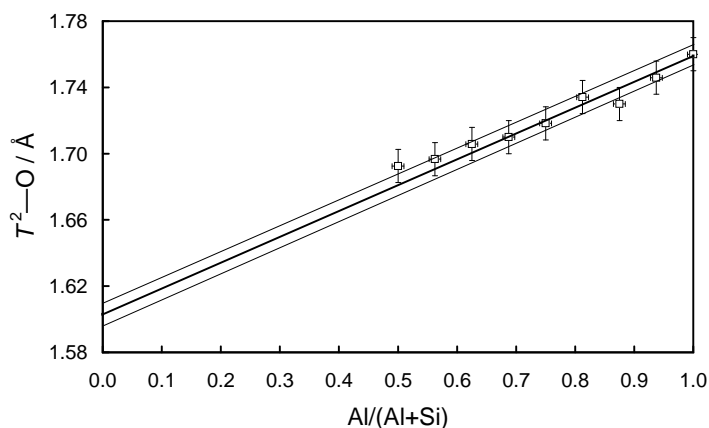


Abbildung 6.3: Zusammensetzungsabhängige Änderung der durchschnittlichen T^2 -O-Bindungslänge in $(Ln_xCa_{2-x})Al[Al_{1+x}Si_{1-x}O_7]$. Die dickgedruckte Linie repräsentiert die von Jones (1968) für T -O-Bindungslängen ermittelte lineare Funktion, dünne Linien geben die Standardabweichung für das Polynom an.

Das Koordinationspolyeder um T^1 bleibt in allen drei Mischkristallreihen durch die gekoppelte Substitution auf den anderen Kationenplätzen faktisch unbeeinflusst, so dass die $[T^1O_4]$ -Einheit als starrer Körper ('rigid body') verstanden werden kann. Für T^2 wurden keine Änderungen der Intratetraederwinkel $O-T^2-O$ beobachtet. Während auch der Intertetraederwinkel $T^1-O^3-T^2$ konstant bleibt, nimmt der $T^2-O^1-T^2$ -Winkel kontinuierlich in allen drei Mischreihen ab. Es ist anzunehmen, dass dieses Verhalten die wachsende Coulomb-Wechselwirkung zwischen den $[T^2_2O_7]$ -Einheiten und den Zwischenschichtkationen M reflektiert, die aus dem Ersatz von $(Ca^{2+} + Si^{4+})$ durch $(Ln^{3+} + Al^{3+})$ resultiert. Die Änderungen in den $[MO^{6+2}]$ -Einheiten lassen sich in erster Linie auf die Größe der Lanthanidenionen (Lanthanidenkontraktion) zurückführen. Wegen des wachsenden Al-Gehalts und der damit verbundenen T -O-Bindungslängenvergrößerung würden die aus $[TO_4]$ -Einheiten aufgebauten Schichten theoretisch expandieren. Diese Expansion wird durch den Einbau von Ln^{3+} unterstützt, die größer sind als Ca^{2+} , aber durch Ln^{3+} behindert, die kleiner sind als Ca^{2+} . Die resultierende Wechselwirkung aus beiden Teilsstitutionen kann daher sowohl unterstützend als auch kompetitiv ausfallen, was in der unterschiedlichen Änderung der Zellgeometrie der Mischreihen zum Ausdruck kommt.

Kapitel 7

Thermische Ausdehnung ausgewählter Melilith-Typ Verbindungen

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Veröffentlichung

L. Peters, K. Knorr, M. Knapp, W. Depmeier,
Thermal expansion of gehlenite, $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$, and the related aluminates
 $\text{LnCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ with $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Sm}$,
Phys. Chem. Miner. (2005) im Druck,

zusammengefasst. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass sich Gehlenit im Bezug auf die Anisotropie der thermischen Ausdehnung wie eine typische Schichtstruktur verhält, während die isotypen Ln^{3+} -haltigen Aluminate einen verstärkt dreidimensionalen Charakter aufweisen. Dies beruht wahrscheinlich auf stärkeren Coulombschen Wechselwirkungen zwischen den aus $[\text{TO}_4]$ -Einheiten aufgebauten Schichten und den Zwischenschichtkationen M , bedingt durch die gekoppelte Substitution von $(\text{Ca}^{2+} + \text{Si}^{4+})$ durch $(\text{Ln}^{3+} + \text{Al}^{3+})$. Die Analyse der Strukturdaten zeigt, dass darüber hinaus lokale Änderungen vorliegen. Diese temperaturabhängigen Verzerrungen von Koordinationspolyedern wurden in erster Linie für solche Polyeder beobachtet, in deren Zentren sich zwei verschiedene Ionenspezies befinden. Dies gilt für die T^2 -Position in $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ und für die M -Lage in den Aluminaten.

Verbindungen der Zusammensetzungen $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ und $\text{LnCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ mit $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ und Er wurden bei 1773 K und normalen atmosphärischen Bedingungen synthetisiert. Rietveld-Verfeinerungen gegen Röntgenpulverdiffraktogramme zeigten, dass die Produkte in der Raumgruppe $P4_21m$ kristallisieren. Die Isotypie der $\text{LnCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ mit $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ und Sm mit Gehlenit wurde von Durif und Forrat (1958) gezeigt.

Hochtemperaturmessungen an $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ und $\text{TbCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ wurden am laboreigenen Bildplattendiffraktometer durchgeführt. Die Untersuchungen an $\text{SmCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ wurden an der Beamline B2 am *HASYLAB/DESY* in Hamburg vorgenommen. Die thermische Ausdehnung und der strukturelle Expansionsmechanismus der Verbindungen wurden aus den Rietveld-Verfeinerungen der Struktur gegen die Röntgenpulverdiffraktogramme ab-

geleitet.

Die Tensorkomponenten $\alpha_i = \beta_i + \gamma_i \Delta T$ und die verfeinerten Zellparameter $a_{i,0}$ bei $T_0 = 273$ K für die drei Verbindungen sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

Tabelle 7.1: Verfeinerte Zellparameter $a_{i,0}$ bei $T_0 = 273$ K und thermische Ausdehnungskoeffizienten β_i und γ_i der Verbindungen TbCaAl[Al₂O₇], SmCaAl[Al₂O₇] und Ca₂Al[AlSiO₇].

i	TbCaAl[Al ₂ O ₇]		SmCaAl[Al ₂ O ₇]		Ca ₂ Al[AlSiO ₇]	
	1	3	1	3	1	3
$a_{i,0} \cdot \text{\AA}^{-1}$	7.7086(3)	5.0588(2)	7.7391(2)	5.0895(2)	7.6774(4)	5.0686(2)
$\beta_i \cdot 10^6 \cdot \text{K}$	7.0(2)	8.5(2)	6.9(2)	9.344(5)	7.2(4)	15.0(1)
$\gamma_i \cdot 10^9 \cdot \text{K}^2$	2.0(2)	2.0(3)	1.7(2)	0	3.6(7)	0

Die normierten Zellparameter der drei Verbindungen als Funktion der Temperatur sind in den Abbildungen 7.1, 7.2 und 7.3 dargestellt.

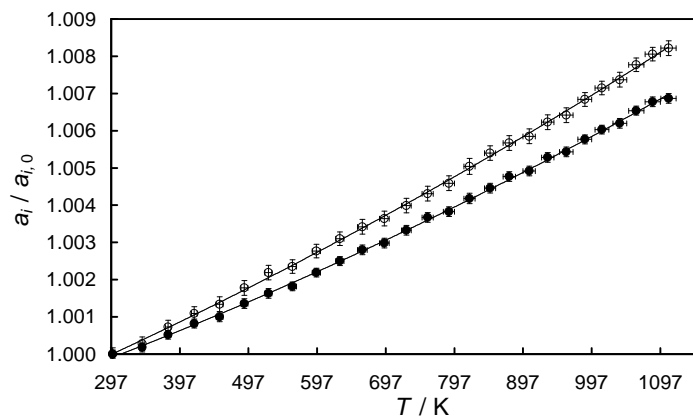


Abbildung 7.1: Temperaturabhängigkeit der normierten Zellparameter $a_1/a_{1,0}$ (gefüllte Symbole) und $a_3/a_{3,0}$ (leere Symbole) von TbCaAl[Al₂O₇].

Es wird deutlich, dass sich die untersuchten Substanzen im Bezug auf die thermische Ausdehnung in den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen nahezu identisch verhalten. Daher liegt der Schluss nahe, dass kein signifikanter Unterschied zwischen Aluminosilikat- und Aluminat-Schichten

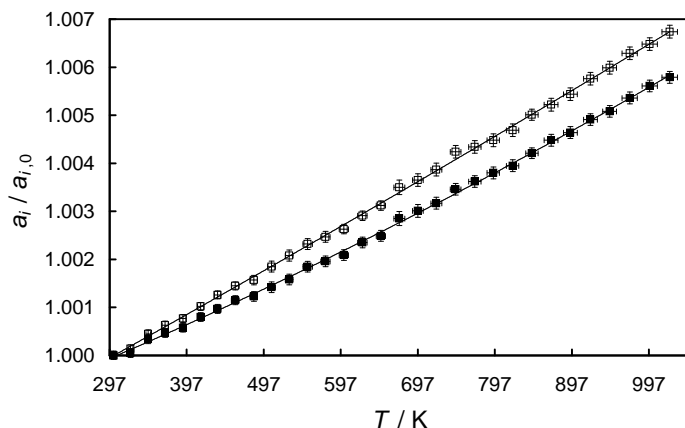


Abbildung 7.2: Temperaturabhängigkeit der normierten Zellparameter $a_1/a_{1,0}$ (gefüllte Symbole) und $a_3/a_{3,0}$ (leere Symbole) von SmCaAl[Al₂O₇].

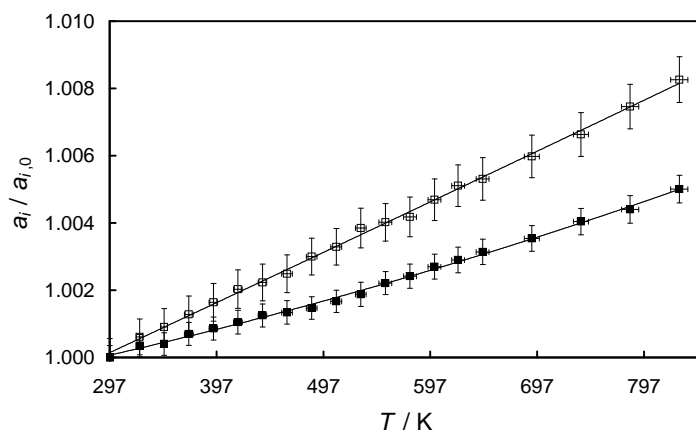


Abbildung 7.3: Temperaturabhängigkeit der normierten Zellparameter $a_1/a_{1,0}$ (gefüllte Symbole) und $a_3/a_{3,0}$ (leere Symbole) von $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$.

im Ausdehnungsverhalten in diesen Richtungen besteht. Während jedoch $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ eine deutliche Anisotropie der thermischen Ausdehnung aufweist ($\alpha_{33} \cong 2.0\alpha_{11}$), ist dies für die Aluminate nicht der Fall ($\alpha_{33} \cong 1.2\alpha_{11}$).

In allen drei Substanzen vergrößern sich die $T^1\text{-O}^3$ -Bindungslängen, während die Intratetraederwinkel $\text{O-T}^1\text{-O}$ keine Änderungen erfahren und nahezu 'ideal' bleiben. Während sich die durchschnittliche $T^2\text{-O}$ -Bindungslänge in den Aluminaten nicht signifikant verändert, kann in $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ eine Bindungslängenvergrößerung von $1.72(1) \text{ \AA}$ auf $1.78(2) \text{ \AA}$ beobachtet werden.

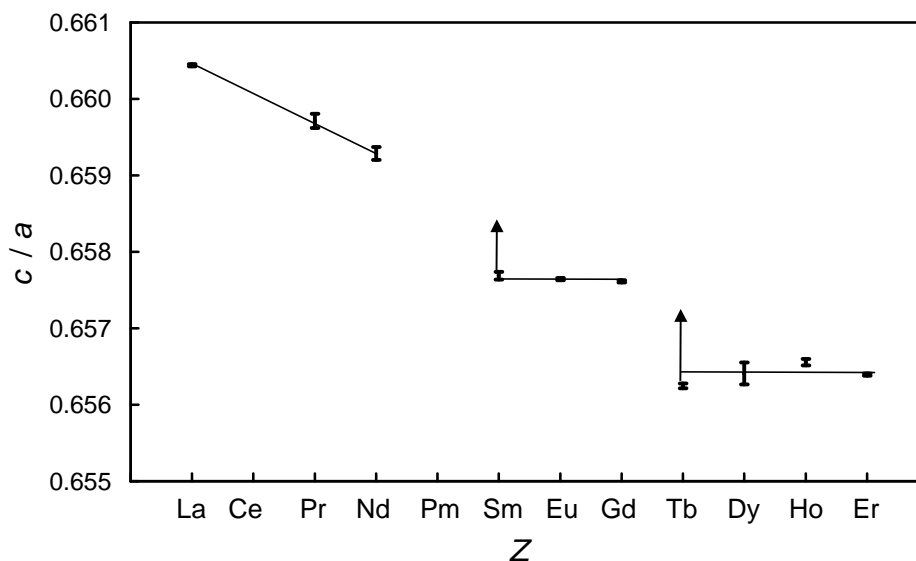


Abbildung 7.4: c/a -Achsverhältnis der $\text{LnCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ als Funktion der Ordnungszahl, hier repräsentiert durch das chemische Symbol. Die Linien dienen der Veranschaulichung. Senkrechte Pfeile symbolisieren die Änderung des Achsverhältnisses für die Sm- und Tb-haltigen Proben bei den Hochtemperaturexperimenten.

In den $\text{O-T}^2\text{-O}$ -Winkeln tritt für $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ und $\text{SmCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ eine Änderung auf, die für eine zunehmende Verzerrung der tetraedrischen Koordinationssphäre spricht, die in Gehlenit allerdings stärker ist als im genannten Aluminat. Für $\text{TbCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ wurde

keine signifikante Änderung in Abhängigkeit von der Temperatur verzeichnet. Dies gilt auch für die Intertetraederwinkel $T-O-T$. In $\text{SmCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ bleibt der Winkel zwischen den topologisch verschiedenen Tetraedern konstant, während sich der Winkel zwischen den Tetraedern der $[\text{T}_2\text{O}_7]$ -Gruppe vergrößert. In $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ werden beide Intertetraederwinkel mit zunehmender Temperatur kleiner.

Ein anderes Verhalten wurde für die $[\text{MO}^{6+2}]$ -Polyeder beobachtet. Für die durchschnittliche $M-O$ -Bindungslänge wurde für $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ keine Änderung beobachtet, während das Polyeder in beiden Aluminaten temperaturabhängig expandiert.

Darüber hinaus wurde geprüft, ob zwei bei Raumtemperatur beobachtete Diskontinuitäten im c/a -Achsverhältnis der $\text{LnCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ auf die Möglichkeit einer temperaturinduzierten Phasenumwandlung hindeuten. Diese Diskontinuitäten sind in Abbildung 7.4 dargestellt.

Die in dieser Arbeit untersuchten Aluminate mit $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Tb}$ liegen auf der jeweiligen rechten Seite der Diskontinuität. Bei den Hochtemperaturexperimenten wurden keine signifikanten Hinweise auf eine Diskontinuität im Achsverhältnis der Substanzen als Funktion der Temperatur beobachtet.

Kapitel 8

Gekoppelte Substitutionen im Sodalith-Strukturtyp

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse des Manuskripts

L. Peters, K. Knorr, W. Depmeier

Structural variations in the solid solution series of sodalite-type $[(\text{Eu}_x\text{Ca}_{2-x})_4(\text{OH})_8][(\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{1-x})_4\text{O}_{24}]$ -**SOD** eingereicht bei *Z. Kristallogr.*,

zusammengefasst. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass ausgehend vom Mineral Bicchulit, $[\text{Ca}_8(\text{OH})_8][\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -**SOD**, welches mit einem Al:Si-Verhältnis von 2:1 bereits im Widerspruch zu Löwensteins Regel steht, bis hin zum Aluminatsodalith $[\text{Ca}_4\text{Eu}_4(\text{OH})_8][\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]$ -**SOD** ein kontinuierlicher gekoppelter Austausch von $(\text{Ca}^{2+} + \text{Si}^{4+})$ durch $(\text{Eu}^{3+} + \text{Al}^{3+})$ auch in einem Tektosilikat möglich ist. Hierbei wird deutlich, dass das zuvor beobachtete gehäufte Auftreten des Al:Si-Verhältnisses von 2:1 (Bicchulit (z.B. Sahl, 1980), $[\text{Ca}_8(\text{OH})_8][\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -**SOD**, Kamaishilit (Ushida und Iiyama, 1981), $[\text{Ca}_8(\text{OH})_8][\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -**SOD** und $[\text{Dy}_4(\text{MoO}_4)_2][\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -**SOD** (Roth et al., 1989)) kein ausdrückliches Indiz für eine energetisch bevorzugte Al:Si-Stöchiometrie darstellt.

Alle Proben wurden hydrothermal aus den entsprechenden Melilith-Typ-Verbindungen $(\text{Eu}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7])$, mit $\Delta x = 0.125$) bei $T = 810$ ($x < 0.5$) bis 910 K ($0.5 \leq x \leq 1.0$) und $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1$ GPa dargestellt. Die Synthese und Stabilität von $[\text{Ca}_8(\text{OH})_8][\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -**SOD** wurde ausführlich von Gupta und Chatterjee (1978) beschrieben.

Elektronenstrahlröntgenmikroanalysen ergaben, dass die Zusammensetzungen der Proben innerhalb einer Schwankungsbreite von wenigen % den nominellen Zusammensetzungen entsprachen. Rietveld-Verfeinerungen gegen Röntgenpulverdiffraktogramme zeigten, dass die Produkte wie Bicchulit in der Raumgruppe $\bar{I}43m$ kristallisieren. Hierbei wurden in den Pulverdiffraktogrammen keine Hinweise gefunden, die auf eine nicht-statistische Verteilung von Ca^{2+} und Eu^{3+} auf der **M**-Position der Bicchulit-Struktur hindeuten. Für Al^{3+} und Si^{4+} wurde ebenfalls eine statistische Verteilung auf der **T**-Position angenom-

men, wie es für $[\text{Ca}_8(\text{OH})_8][\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -SOD u.a. von Sahl (1980); Dann et al. (1996) und Winkler et al. (2004) beschrieben wurde. Abbildung 8.1 zeigt beispielhaft das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung für $[\text{Eu}_2\text{Ca}_6(\text{OH})_8][\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -SOD.

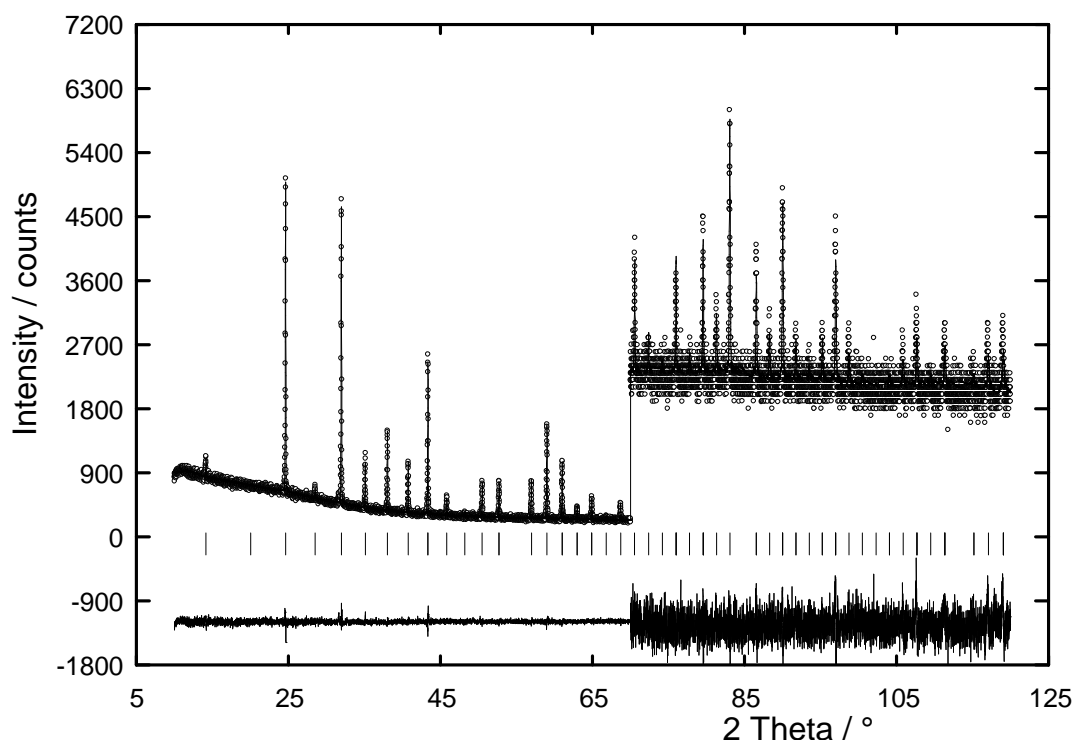


Abbildung 8.1: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung (Linie) gegen das gemessene Pulverdiffraktogramm (Kreise) von $[\text{Eu}_2\text{Ca}_6(\text{OH})_8][\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -SOD. Unterhalb des Diffraktogramms sind die berechneten Reflexlagen und die Differenzkurve abgebildet. Ab $2\vartheta > 70^\circ$ wurden alle Intensitäten mit dem Faktor 10 multipliziert.

Der Zellparameter a der Mischkristallreihe $[(\text{Eu}_x\text{Ca}_{2-x})_4(\text{OH})_8][(\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{1-x})_4\text{O}_{24}]$ -SOD als Funktion der Zusammensetzung x ist in Abbildung 8.2 dargestellt. Die Abhängigkeit von x ist, Vegards Regel (Vegard und Dale, 1928) folgend, linear.

Der zunehmende Al^{3+} -Gehalt der Proben spiegelt sich in der Vergrößerung der T-O -Bindungslänge wider. Der lineare Anstieg in Abhängigkeit von der Al-Platzfraktion auf T ist in Abbildung 8.3 gezeigt. Diese Abbildung demonstriert, in Analogie zu den Melilith-Typ-Mischreihen, erneut die gute Übereinstimmung mit dem Polynom erster Ordnung, das von Jones (1968) für die durchschnittliche T-O -Bindungslänge aus Tektosilikaten abgeleitet wurde.

Während die O-T-O Intratetraederwinkel durch die Substitution von Si^{4+} durch Al^{3+} faktisch unbeeinflusst bleiben, verkleinern sich die T-O-T Intertetraederwinkel linear mit steigendem Al-Gehalt (Abbildung 8.4a). Dies wird von einem fortschreitenden Kollaps des SOD- β -Käfigs begleitet, welcher in der Vergrößerung des Tilt-Winkels φ zum Ausdruck kommt (Abbildung 8.4b).

Das von je drei O des Gerüsts und der (OH)-Gruppen gebildete Oktaeder um M verändert sich im Rahmen des fortschreitenden Ersatzes von Ca^{2+} durch Eu^{3+} dergestalt, dass die

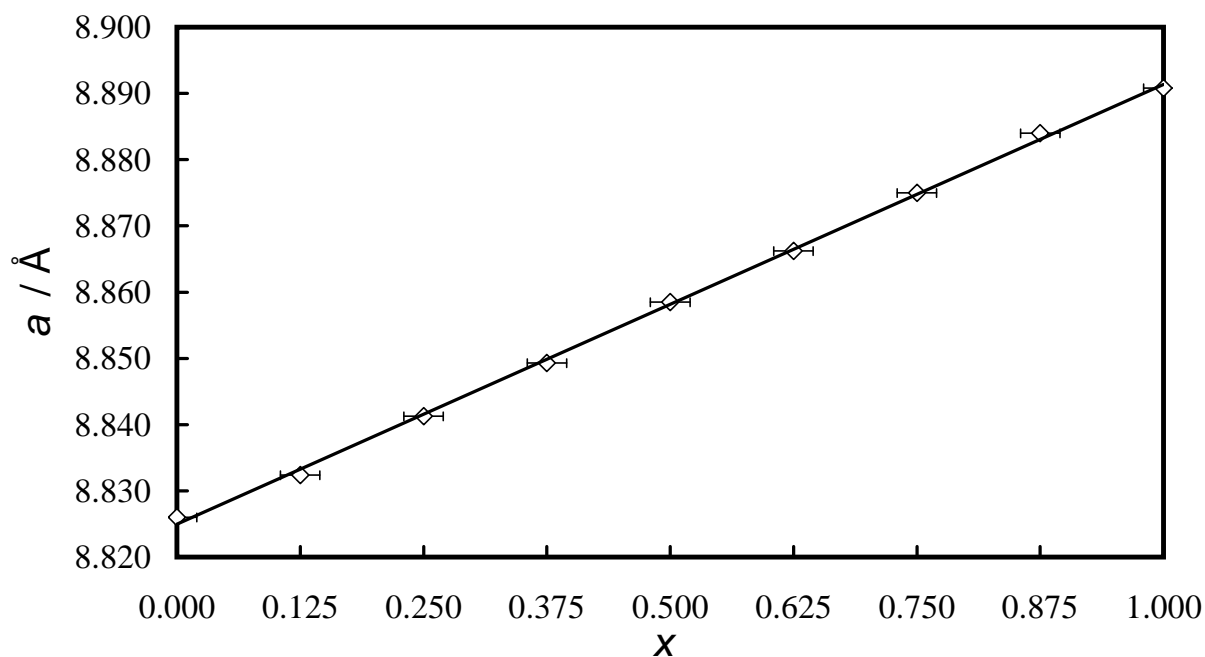


Abbildung 8.2: Zusammensetzungsabhängige Änderung des Zellparameters der Mischreihe $[(\text{Eu}_x\text{Ca}_{2-x})_4(\text{OH})_8][(\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{1-x})_4\text{O}_{24}]$ -**SOD**. Die Fehler für die Zellparameter sind geringer als die abgebildeten Symbole. Die Linie dient der Veranschaulichung. Man beachte die Gültigkeit von Vegards Regel (Vegard und Dale, 1928) für diese Mischkristallreihe.

M-O-Abstände sich einander angleichen. Während bezüglich der interatomaren Abstände das Polyeder also regulärer wird, steigt der Verzerrungsgrad im Bezug auf die interatomaren O-**M**-O-Winkel. Beide Prozesse sind in Abbildung 8.5 abgebildet.

Die beobachteten strukturellen Variationen reflektieren mit großer Wahrscheinlichkeit die wachsenden Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Käfigkationen **M** und dem Tetraedergerüst, was im zunehmenden Kollaps der β -Käfige und den Änderungen des Koordinationspolyeders um **M** zum Ausdruck kommt.

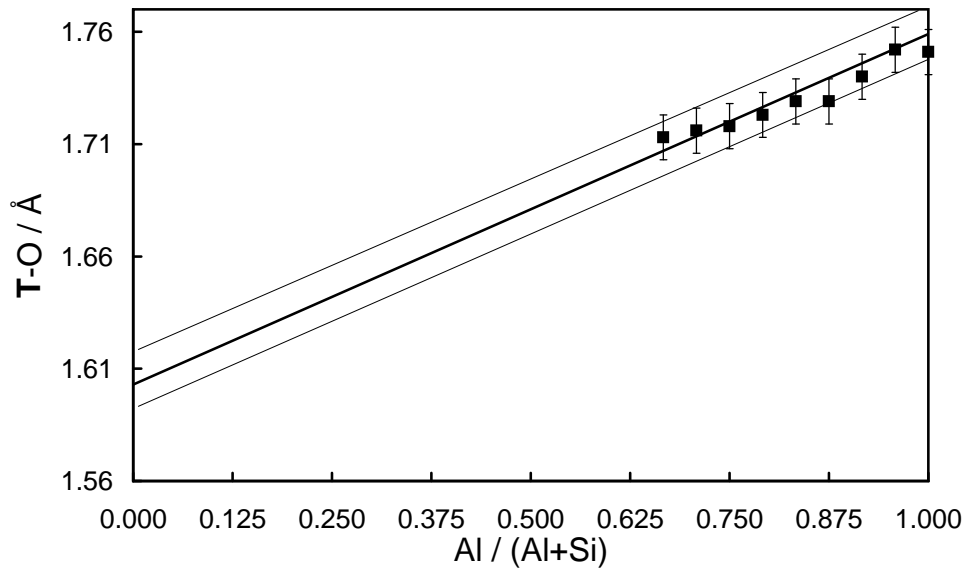


Abbildung 8.3: Variation der **T-O**-Bindungslänge in der Mischreihe $|(\text{Eu}_x\text{Ca}_{2-x})_4(\text{OH})_8|[(\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{1-x})_4\text{O}_{24}]$ -**SOD** als Funktion der Platzfraktion $x_{\text{Al}}^T = \text{Al}/(\text{Al} + \text{Si})$. Die dickgedruckte Linie repräsentiert die von Jones (1968) für **T-O**-Bindungslängen ermittelte lineare Funktion, dünne Linien geben die (3σ) -Standardabweichung für das Polynom an.

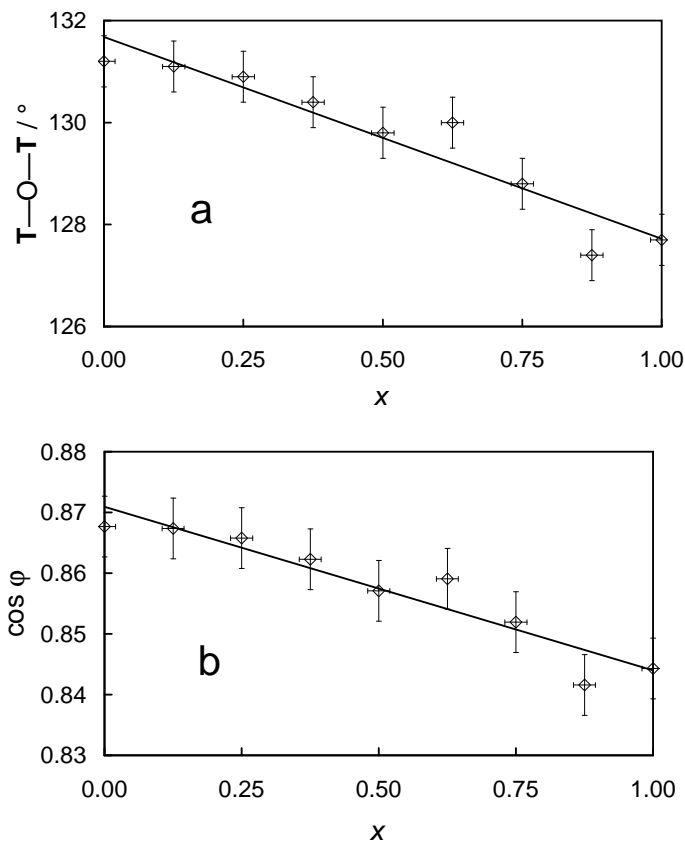


Abbildung 8.4: Variation des **T-O-T** Winkels (a) und des Kosinus des Tilt-Winkels φ (b) der Mischreihe $|(\text{Eu}_x\text{Ca}_{2-x})_4(\text{OH})_8|[(\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{1-x})_4\text{O}_{24}]$ -**SOD** in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x . Linien dienen der Veranschaulichung.

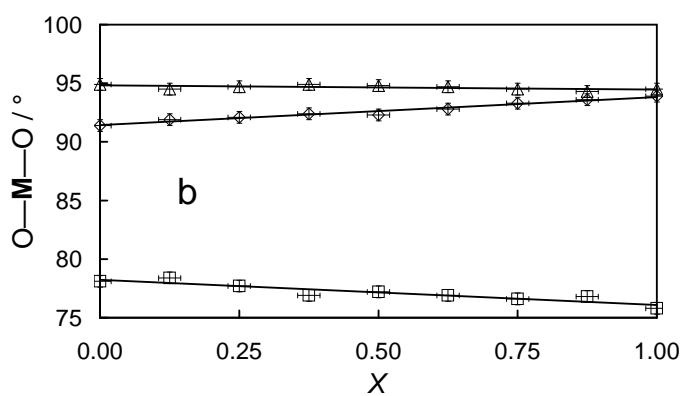
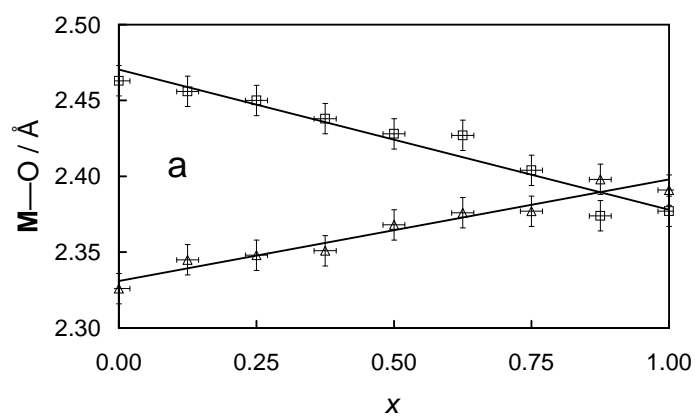


Abbildung 8.5: Variation der M-O - (Quadrate) und M-O(H) -Abstände (Dreiecke) (a) und O-M-O - (Rauten), O(H)-M-O - (Dreiecke) und O(H)-M-O(H) - (Quadrate) Winkel (b) in $|(\text{Eu}_x\text{Ca}_{2-x})_4(\text{OH})_8|[(\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{1-x})_4\text{O}_{24}]$ -SOD in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x . Linien dienen der Veranschaulichung.

Kapitel 9

Thermisches Verhalten im Sodalith-Typ

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Veröffentlichung

L. Peters, K. Knorr, H. Katzke, M. Knapp, W. Depmeier

The transformation mechanism of the sodalite- to the melilite-topology: Thermal expansion and decomposition of bicchulite-type to melilite-type compounds,

Z. Kristallogr. (2005) im Druck,

zusammengefasst. Das thermische Ausdehnungsverhalten der zwei Verbindungen wird im ersten Abschnitt erläutert. Im zweiten Abschnitt wird ein Vorschlag für den möglichen Mechanismus der Transformation vom Sodalith- zum Melilith-Strukturtyp unterbreitet. Die Synthese der SOD-Typ-Verbindungen wurde in Kapitel 8 beschrieben.

9.1 Thermische Ausdehnung

Hochtemperaturmessungen an $|\text{Ca}_8(\text{OH})_8|[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -**SOD** wurden am labor-eigenen Bildplattendiffraktometer durchgeführt. Die Untersuchungen an $|\text{Eu}_2\text{Ca}_6(\text{OH})_8|[\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -**SOD** wurden an der Beamline B2 am *HASYLAB/DESY* in Hamburg vorgenommen. Die thermische Ausdehnung und der strukturelle Expansionsmechanismus der Verbindungen wurden aus den Rietveld-Verfeinerungen der Struktur gegen die Röntgenpulverdiffraktogramme abgeleitet.

Die Tensorkomponenten $\alpha_i = \beta_i + \gamma_i\Delta T + \delta_i(\Delta T)^2$ und die verfeinerten Zellparameter $a_{i,0}$ bei $T_0 = 273$ K für beide Verbindungen sind in Tabelle 9.1 aufgeführt.

Der normierte Zellparameter beider Substanzen ist in Abbildung 9.1 als Funktion der Temperatur dargestellt.

Die thermische Ausdehnung von $|\text{Ca}_8(\text{OH})_8|[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -**SOD** ist dreimal größer als die von $|\text{Eu}_2\text{Ca}_6(\text{OH})_8|[\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -**SOD**. Während sich Bicchulit gemäß dem Zusammenhang zwischen thermischer Ausdehnung und initialem Zellparameter verhält, wie er von Henderson und Taylor (1978) für Sodalithe mit einem Al:Si-Verhältnis von 1:1 aufgezeigt wurde, verhält sich die Eu^{3+} -haltige Verbindung deutlich anders. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 9.2 dargestellt.

Das unterschiedliche Ausdehnungsverhalten beider Substanzen ist eng mit der unter-

Tabelle 9.1: Verfeinerter Zellparameter $a_{1,0}$ bei $T=273$ K, und Koeffizienten für die Tensor-Komponente α_{11} der Verbindungen $|\text{Ca}_8(\text{OH})_8|[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -SOD und $|\text{Eu}_2\text{Ca}_6(\text{OH})_8|[\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -SOD.

i	$ \text{Ca}_8(\text{OH})_8 [\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -SOD	$ \text{Eu}_2\text{Ca}_6(\text{OH})_8 [\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -SOD
	1	1
$a_{i,0} \cdot \text{\AA}^{-1}$	8.8233(8)	8.8610(2)
$\beta_i \cdot 10^6 \cdot \text{K}$	11.8(9)	3.4(3)
$\gamma_i \cdot 10^9 \cdot \text{K}^2$	7.3(2)	11.5(8)
$\delta_i \cdot 10^{12} \cdot \text{K}^3$	0	-8.4(6)

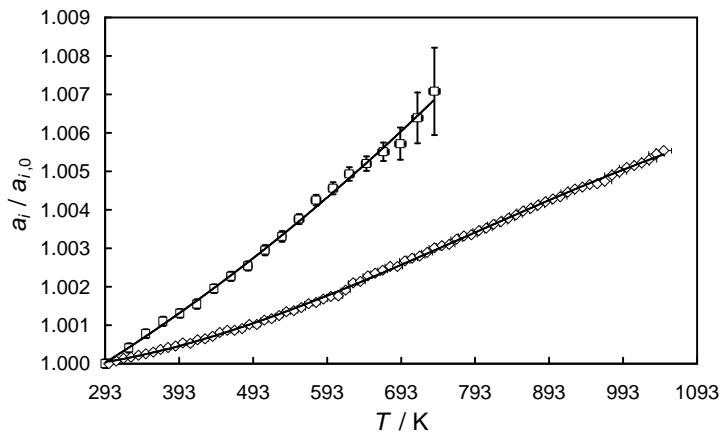


Abbildung 9.1: Temperaturabhängigkeit des normierten Zellparameters $a_i/a_{i,0}$ von $|\text{Ca}_8(\text{OH})_8|[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -SOD (Quadrate) und $|\text{Eu}_2\text{Ca}_6(\text{OH})_8|[\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -SOD (Rauten).

schiedlichen Abnahme des β -Käfig-Kollapses korreliert, die für Bicchulit dreieinhalbmal größer ist als für $|\text{Eu}_2\text{Ca}_6(\text{OH})_8|[\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -SOD.

In beiden Substanzen zeigen sich keine signifikanten Änderungen des **T**-O-Abstands, während sich die **T**-**T**-Abstände deutlich vergrößern. Die O-**T**-O Intratetraederwinkel ändern sich in $|\text{Ca}_8(\text{OH})_8|[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -SOD hin zu einer stärkeren Verzerrung der $[\text{TO}_4]$ -Polyeder, während sie in $|\text{Eu}_2\text{Ca}_6(\text{OH})_8|[\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -SOD nahezu ideal bleiben. Wie schon für die Melilith-Typ-Verbindungen beobachtet, deutet dies darauf hin, dass diejenigen Polyeder in einer Struktur bei steigender Temperatur verzerren, die von zwei verschiedenen Kationenspezies besetzt sind. Die Änderungen des Koordinationspolyeders um die Käfigkationen **M** lassen darauf schließen, dass der $[\text{Ca}_4(\text{OH})_4]$ -Cluster in Bicchulit von der Expansion des β -Käfigs nahezu unbeeinflusst bleibt, während das $[\text{EuCa}_3(\text{OH})_4]$ -Cluster, vermutlich wegen der größeren Coulombschen Wechselwirkungen, stärker an die Käfigexpansion gekoppelt ist. Ein ähnlicher Mechanismus für die thermische Ausdehnung von SOD-Typ-Verbindungen wurde u.a. von Dempsey und Taylor (1980); Hassan und Grundy (1984); Antao et al. (2003) beschrieben.

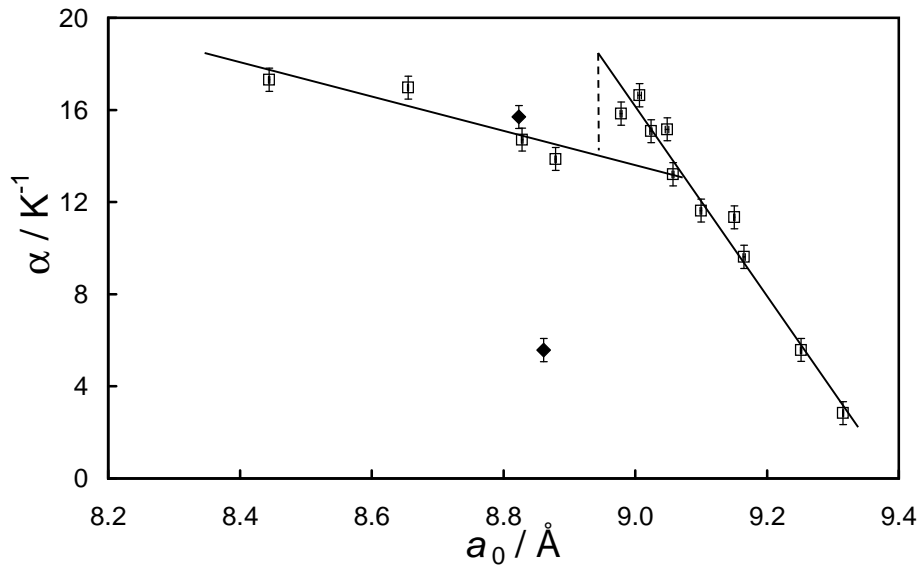


Abbildung 9.2: Mittlerer thermischer Ausdehnungskoeffizient α als Funktion des initialen Zellparameters $a_0 = a_{295\text{K}}$ für einige Verbindungen vom SOD-Typ. Leere Quadrate repräsentieren Daten von Henderson und Taylor (1978). Gefüllte Rauten entsprechen den Werten für $|\text{Ca}_8(\text{OH})_8|[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -SOD und $|\text{Eu}_2\text{Ca}_6(\text{OH})_8|[\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -SOD. Man beachte, dass der Wert für letztgenannte Verbindung dem beobachteten Trend, hier durch durchgezogene Linien angezeigt, nicht entspricht. Die gestrichelte Linie steht für die von Henderson und Taylor (1978) beobachtete Diskontinuität.

9.2 Der Transformationsmechanismus vom Sodalith- zum Melilith-Strukturtyp

Bei einer Temperatur von $T = 1030(10)\text{K}$ konnte in den Diffraktogrammen für $|\text{Eu}_2\text{Ca}_6(\text{OH})_8|[\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -SOD das Erscheinen neuer Reflexe beobachtet werden, die als der entsprechenden Melilith-Typ-Verbindung zugehörig indiziert werden konnten. Das läßt auf die thermische Zersetzung der SOD-Typ-Verbindungen zu den entsprechenden Melilith-Typ-Verbindungen und Wasser schließen. Es wurden keine Reflexe beobachtet, die auf die Bildung weiterer kristalliner Phasen schließen lassen, und auf die Bildung amorpher Phasen konnte aus der Betrachtung des Diffraktogrammuntergrunds ebenfalls nicht geschlossen werden. Bei $T = 1110(11)\text{K}$ war die Zersetzung abgeschlossen. Aufgrund des beschränkten Zeitrahmens der Experimente kann bei den Temperaturangaben jedoch nicht von Gleichgewichtstemperaturen ausgegangen werden.

Ein möglicher Umwandlungsmechanismus sollte der Tatsache Rechnung tragen, dass sich aus einer Gerüststruktur, die aus zu Vier- und Sechsringen verknüpften Tetraedern besteht, eine Schichtstruktur mit zu Fünfringen verknüpften Tetraedern bildet. Die moderate Zersetzungstemperatur deutet nicht auf eine vollständige Auflösung des SOD-Gerüsts und der nachfolgenden Neubildung der Melilith-Struktur aus kleinen tetraedrischen Einheiten hin. Ein komplizierter oder kristallographisch ungerichteter Prozess des Zerfalls würde mit großer Wahrscheinlichkeit zur, wenn auch temporären, Bildung von Fremdpha-

sen führen. Für das Auffinden eines geeigneten Modells wurden drei Annahmen vorausgesetzt: *i*) Die Minimierung der Anzahl der zu brechenden Bindungen, *ii*) eine möglichst einfache geometrische Beziehung zwischen den Metriken beider Strukturen und *iii*) die Reaktion sollte sich nach ihrem Beginn selbst fortpflanzen können.

Die Koordinatensysteme beider Strukturen wurden gemäß $\vec{a}'_i = \vec{a}_i \cdot P$, respektive $\vec{a}''_i = \vec{a}_i \cdot P$, transformiert, um einen Vergleich zu erleichtern. Hierbei steht \vec{a}'_i für die transformierten Basisvektoren für die Melilithstruktur, \vec{a}''_i für die transformierten Basisvektoren der Sodalithstruktur, \vec{a}_i für die jeweiligen ursprünglichen Basisvektoren und P für die Transformationsmatrix. Für die Melilith-Metrik wurde die Matrix

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (9.1)$$

gewählt und für die Sodalith-Metrik

$$P = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (9.2)$$

mit einer Ursprungsverschiebung von $[\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}]$ angenommen. Die resultierende Aufstellung ist exemplarisch für die Tetraederzentren \mathbf{T} beider Strukturen in Abbildung 9.3 dargestellt. Aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit wurden für beide Strukturen die Zellparameter a'_i der Melilith-Verbindung verwendet.

Ein einfacher Weg, die Sodalith-Gerüststruktur in eine annähernde Schichtstruktur zu transformieren, wäre, drei Bindungen pro β -Käfig entlang einer $\langle 110 \rangle$ -Richtung zu brechen, wie in Abbildung 9.4 schematisch dargestellt. Das Aufbrechen dieser Bindungen könnte z.B. durch das austretende Wasser verursacht werden. Unter dieser Annahme wären sechs verschieden orientierte Melilith-Typ-Domänen zu erwarten. Im Zweiphasengebiet (Messung bei $T = 1045$ K) sind die transformierten Zellparameter des Meliliths $a'_1 = a'_2 = 10.980(2)$ Å, $a'_3 = 10.236(2)$ Å und die transformierten Zellparameter der SOD-Verbindung wurden zu $a''_1 = a''_3 = 12.602(1)$ Å und $a''_2 = 8.911(1)$ Å berechnet. Unter Berücksichtigung, dass im tetragonalen System $a_1 = a_2$, und unter der Annahme der einfachen Mittlung über die a''_1 und a''_2 Zellparameter der SOD-Verbindung, wird mit unserem Modell ein tetragonaler Zellparameter $a_{1,2} = 10.757(1)$ Å für den sich bildenden Melilith-Typ vorausgesagt. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung (2% Abweichung) mit dem experimentellen Befund.

Die Verschiebungen der \mathbf{T} -Zentren bei der Transformation sind in Abbildung 9.5 dargestellt. Die \mathbf{T} -Zentren auf den speziellen Lagen $(0, 0, 0)$, den Flächen-, Kanten- und der Raummitte ändern dabei ihre Lage nicht. Die verbleibenden \mathbf{T} -Kationen können wiederum in zwei Untergruppen eingeteilt werden. Die Kationen der ersten Untergruppe werden ausschließlich nahezu parallel zur $[001]$ -Richtung verschoben, während die übrigen zusätzlich eine Verschiebung auf der Flächendiagonale der \vec{a}''_1 - \vec{a}''_2 -Ebene durchlaufen. Wie in Abbildung 9.5 (c) gezeigt wird, führt die antiparallele Verschiebung der entsprechenden vier \mathbf{T} -Zentren pro Schicht zur Bildung der Fünfringe, indem vier Bindungen gebrochen und vier neue Bindungen geknüpft werden. Die antiparallele Verschiebung führt dabei

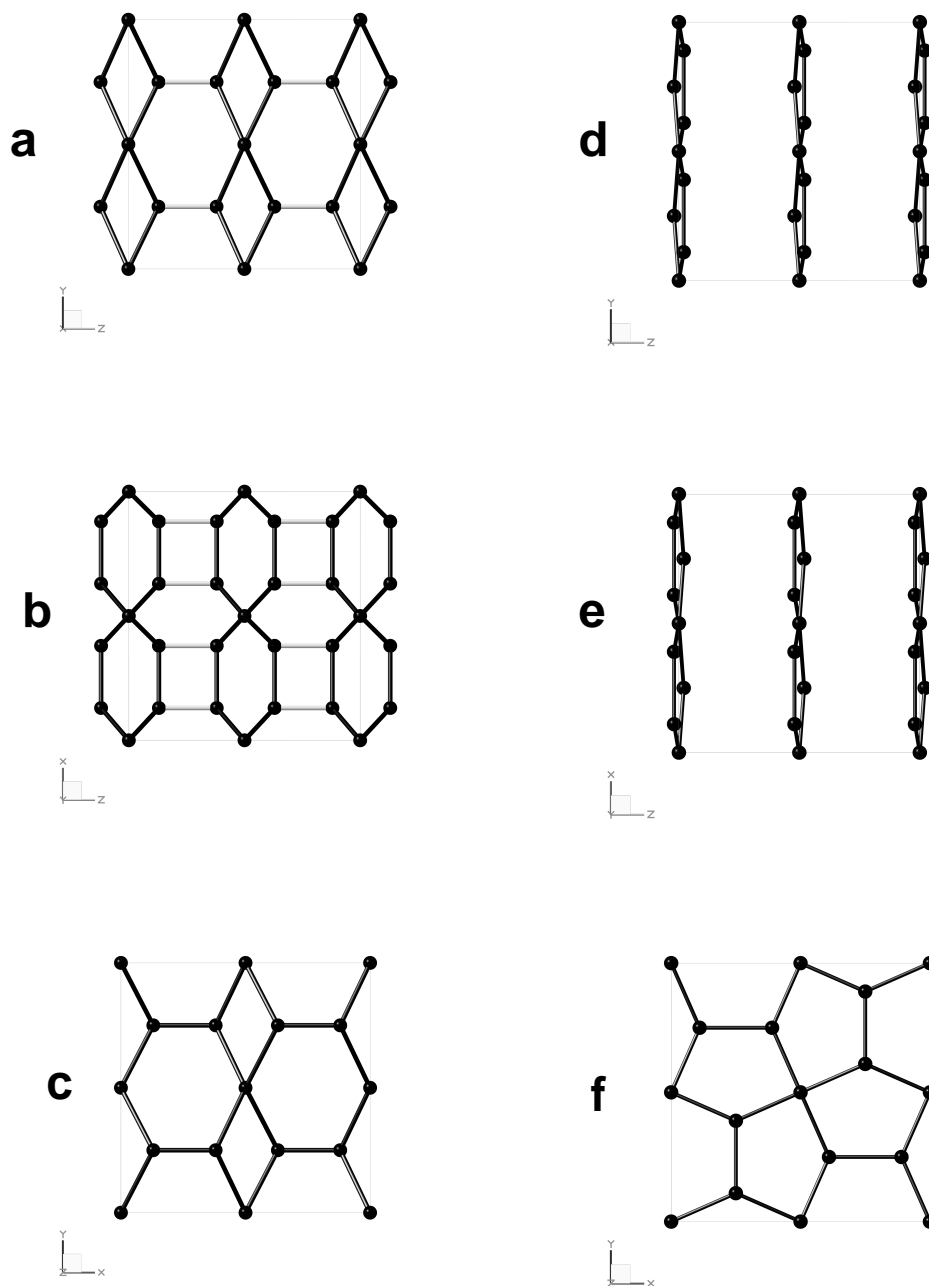


Abbildung 9.3: Schematische Darstellung der SOD-Struktur (a-c) entlang den transformierten $[100]$ - (a), $[010]$ - (b), $[001]$ - (c) und der Melilith-Struktur (d-f) entlang der transformierten $[100]$ - (d), $[010]$ - (e) und $[001]$ - (f) Richtungen. Kugeln repräsentieren \mathbf{T} -Kationen, schwarze Linien stehen für \mathbf{T} - \mathbf{T} -Abstände. Die grauen Linien repräsentieren Verknüpfungen von $[\mathbf{TO}_4]$ -Polyedern, die im initialen Schritt der Transformation gebrochen werden müssen. Für beide transformierten Zellen wurden die Zellparameter der Melilith-Verbindung zu Grunde gelegt, um den Vergleich zu erleichtern.

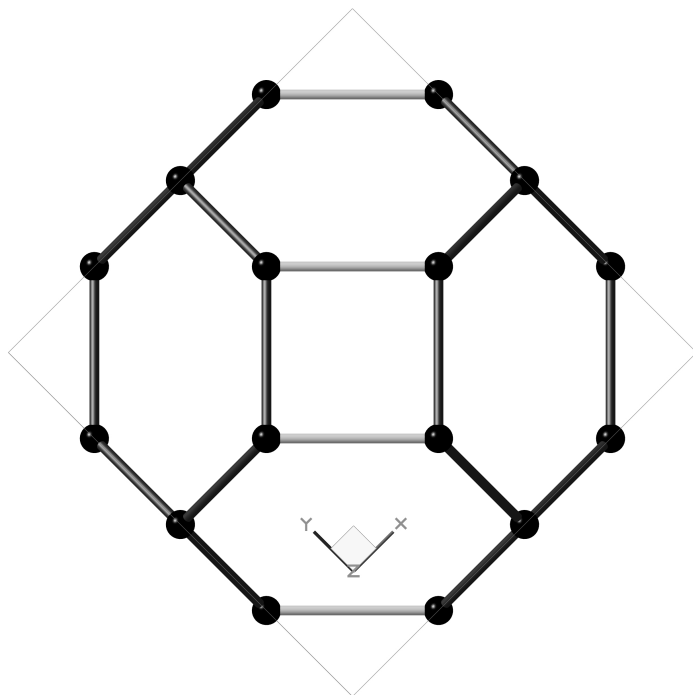


Abbildung 9.4: Schematische Darstellung eines Sodalith- β -Käfigs entlang der $[001]$ -Richtung. Kugeln repräsentieren \mathbf{T} -Kationen, schwarze Linien stehen für \mathbf{T} - \mathbf{T} -Abstände. Die grauen Linien repräsentieren diejenigen Verknüpfungen von $[\mathbf{TO}_4]$ -Polyedern, die im initialen Schritt der Transformation gebrochen werden müssen.

mit einiger Wahrscheinlichkeit zur Angleichung der Zellparameter a_1'' und a_2'' der SOD-Typ Verbindung, worauf das Erscheinen der $\bar{4}$ -Symmetrie im Melilith-Typ (an Stelle der Spiegelebene in SOD) zurückzuführen ist.

Abbildung 9.6 zeigt zwei charakteristische \mathbf{T} - \mathbf{T} Zickzack-Ketten, die in beiden Topologien in der Projektion entlang der transformierten $[001]$ -Richtung ein typisches Merkmal darstellen. Eine dieser Ketten ist in der Projektion in beiden Strukturen nahezu kongruent, da sie aus \mathbf{T} -Zentren zusammengesetzt ist, die sich bei der Transformation überwiegend in $[001]$ -Richtung bewegen. Die zweite Kette kann in der Projektion vom SOD-Typ durch eine Spiegelung an der entsprechenden Flächendiagonale in die Kette des Melilith-Typs überführt werden.

Man beachte, dass das hier vorgestellte Transformationsmodell keine zwingende Ordnung der Kationen auf den im Melilith-Typ topologisch verschiedenen T^1 - und T^2 -Positionen bewirkt. Es ist zu erwarten, dass bei dem sich bei der thermischen Zersetzung bildenden Melilith Al/Si-Unordnung auf beiden tetraedrisch koordinierten Positionen auftritt. Hierbei ist auf beiden Lagen eine Al:Si-Verteilung entsprechend der absoluten Stöchiometrie anzunehmen. Eine Ordnung beider Spezies tritt möglicherweise bei höheren Temperaturen auf, wenn die für die Diffusion von Al^{3+} - und Si^{4+} -Kationen benötigte thermische Energie zur Verfügung steht. Aus der Analyse von Röntgendiffraktionsexperimenten kann über diesen Sachverhalt keine abschließende Aussage getroffen werden.

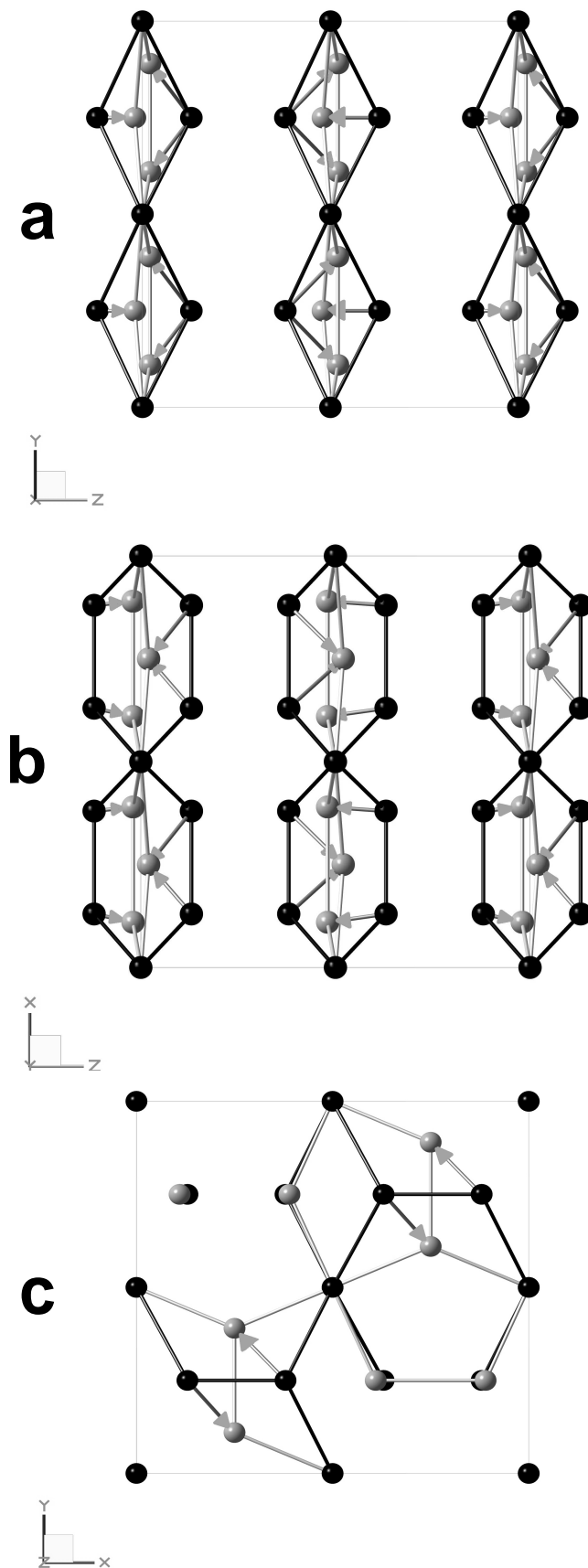


Abbildung 9.5: Übereinandergelegte Projektion der transformierten Sodalith- und Melilith-Strukturen entlang der transformierten $[100]$ - (a), $[010]$ - (b) und $[001]$ - (c) Richtungen. Kugeln repräsentieren T -Kationen, schwarze und graue Linien stehen für T - T -Abstände im Sodalith-respektive Melilith-Typ. Graue Pfeile kennzeichnen die Verschiebungen der T -Zentren während der Transformation.

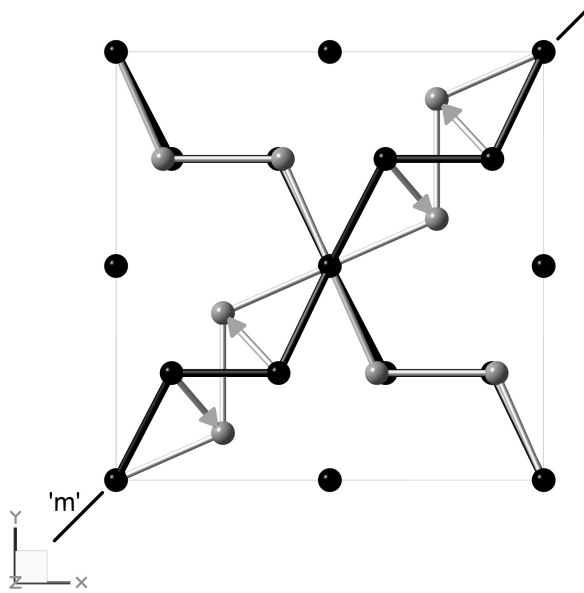


Abbildung 9.6: Übereinandergelagerte Projektion der transformierten Sodalith- und Melilith-Strukturen entlang der transformierten $[001]$ -Richtung. Kugeln repräsentieren \mathbf{T} -Kationen, schwarze und graue Linien stehen für \mathbf{T} - \mathbf{T} -Abstände im Sodalith- respektive Melilith-Typ. Graue Pfeile kennzeichnen die Verschiebungen der \mathbf{T} -Zentren während der Transformation. Man beachte die unterschiedliche Chiralität einer der Ketten in den beiden Strukturen, hier mit einem 'm' angedeutet.

Kapitel 10

Erweiterung des Strain-Tensor-Konzeptes

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Veröffentlichung

L. Peters, K. Knorr, P. Schmid-Beurmann, W. Depmeier,
On the volume of solid solutions: an anisotropic approach
Phys. Chem. Miner. (2005) im Druck,

zusammengefasst. Es wird anhand eines Beispiels gezeigt, dass die gängige Praxis, Volumendaten mit Polynomen anzupassen, um die entsprechenden 'bulk'-Größen für die Abhängigkeit des Volumens von der Zusammensetzung zu erhalten, zu Fehlinterpretationen führen kann. Es wird der Vorschlag unterbreitet, die Strain-Tensor-Komponenten und die thermodynamisch relevanten Volumendaten direkt aus den erhaltenen polynomialen Ausdrücken für die Zellparameter zu berechnen. Anhand eines monoklinen Beispielsystems wird gezeigt, dass diese Methode auch für Systeme mit niedriger Symmetrie praktikabel ist.

10.1 Definitionen

Unter Verwendung des Molenbruchs der Komponente k , x_k , wird der 'compositional strain'-Tensor $[\varphi_{ij}]$ definiert als:

$$[\varepsilon_{ij}] = [\varphi_{ij}] \Delta x_k, \quad (10.1)$$

wobei $[\varepsilon_{ij}]$ den linearen Strain-Tensor nach Lagrange und Δx eine Zusammensetzungsänderung darstellt. Dieser Ansatz ist in vollständiger Analogie zum etablierten Strain-Tensor-Konzept. $[\varphi_{ij}]$ ist dabei nur für $0 \leq x_k \leq 1$ definiert und dimensionslos. Die Tensorkomponenten φ_{ij} werden aus den an die Zellparameter angepassten Polynomen gewonnen. Die Zellparameter a_i können hierbei mit Funktionen des Typs:

$$a_i(x) = a_{i,0} [1 + (\chi_i + \xi_i x + \zeta_i x^2 + \dots)x] \quad (10.2)$$

modelliert werden, was für den orthogonalen Fall bedeutet, dass $(\chi_i + \xi_i x + \zeta_i x^2 + \dots)$ ein Ausdruck der Tensorkomponente φ_{ii} ist.

Der Volumenverzerrungskoeffizient ('bulk deformation coefficient') wird in Analogie zur thermischen Volumenausdehnung definiert als:

$$\psi = \frac{1}{\tilde{V}} \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial x_k} \right)_{p,T} \quad (10.3)$$

und ist gleichbedeutend mit der 'compositional expansion', γ_V , die von Hazen und Finger (1982) formuliert wurde. Aufgrund der Eigenschaft, dass x_0 immer 0 ist, wird Δx_k durch x_k ersetzt, und Gleichung (10.3) zu:

$$\psi = \frac{1}{\tilde{V}_0} \frac{\Delta \tilde{V}}{x_k} \quad (10.4)$$

vereinfacht. Aufgrund dieser Vereinfachung kann der Volumenkoeffizient nicht mehr als Spur des Tensors $[\varphi_{ij}]$ ausgedrückt werden. Unter Verwendung des Strain-Ellipsoids ergibt sich ψ zu:

$$\begin{aligned} \psi(x_k) &= \frac{\prod_i [1 + \varphi_i(x_k)x_k] - 1}{x_k} \\ &= \text{Spur}(\varphi_{ij}) + x_k(\varphi_1\varphi_2 + \varphi_2\varphi_3 + \varphi_1\varphi_3) \\ &\quad + x_k^2\varphi_1\varphi_2\varphi_3, \end{aligned} \quad (10.5)$$

wobei die φ_i die Tensorkomponenten bei x_k in Hauptachsenform darstellen. Unter anderem ergibt sich für das molare Exzessvolumen \bar{V}^{ex} einer binären Mischreihe mit den Endgliedern A und B der Ausdruck:

$$\begin{aligned} \bar{V}^{\text{ex}} &= \tilde{V}_A [1 + \psi(x_B)x_B] - \tilde{V}_A [1 + x_B\psi(x_B = 1)] \\ &= x_B \tilde{V}_A [\psi(x_B) - \psi(x_B = 1)]. \end{aligned} \quad (10.6)$$

10.2 Beispiel: $\text{Er}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$

Die Zellparameter a_1 und a_3 der Mischreihe $\text{Er}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$ wurden (siehe Kapitel 6) aus den Rietveldverfeinerungen der Struktur gegen die Röntgenpulverdiffraktogramme abgeleitet. Abbildung 10.1 zeigt die Zellparameter der Mischkristalle in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x . An die Datenpunkte wurden über das Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate Polynome entsprechend Gleichung 10.2 angepasst.

Die erhaltenen polynomischen Ausdrücke wurden im Folgenden für die Berechnung des auftretenden Exzessvolumens der Mischreihe gemäß den Gleichungen 10.5 und 10.6 verwendet, wobei auch eine Vertauschung der Endglieder vorgenommen wurde. Abbildung 10.2 zeigt das Exzessvolumen der Mischreihe für die Endgliederwahl $\text{Er}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$ und Abbildung 10.3 für die vertauschte Wahl der Endglieder,

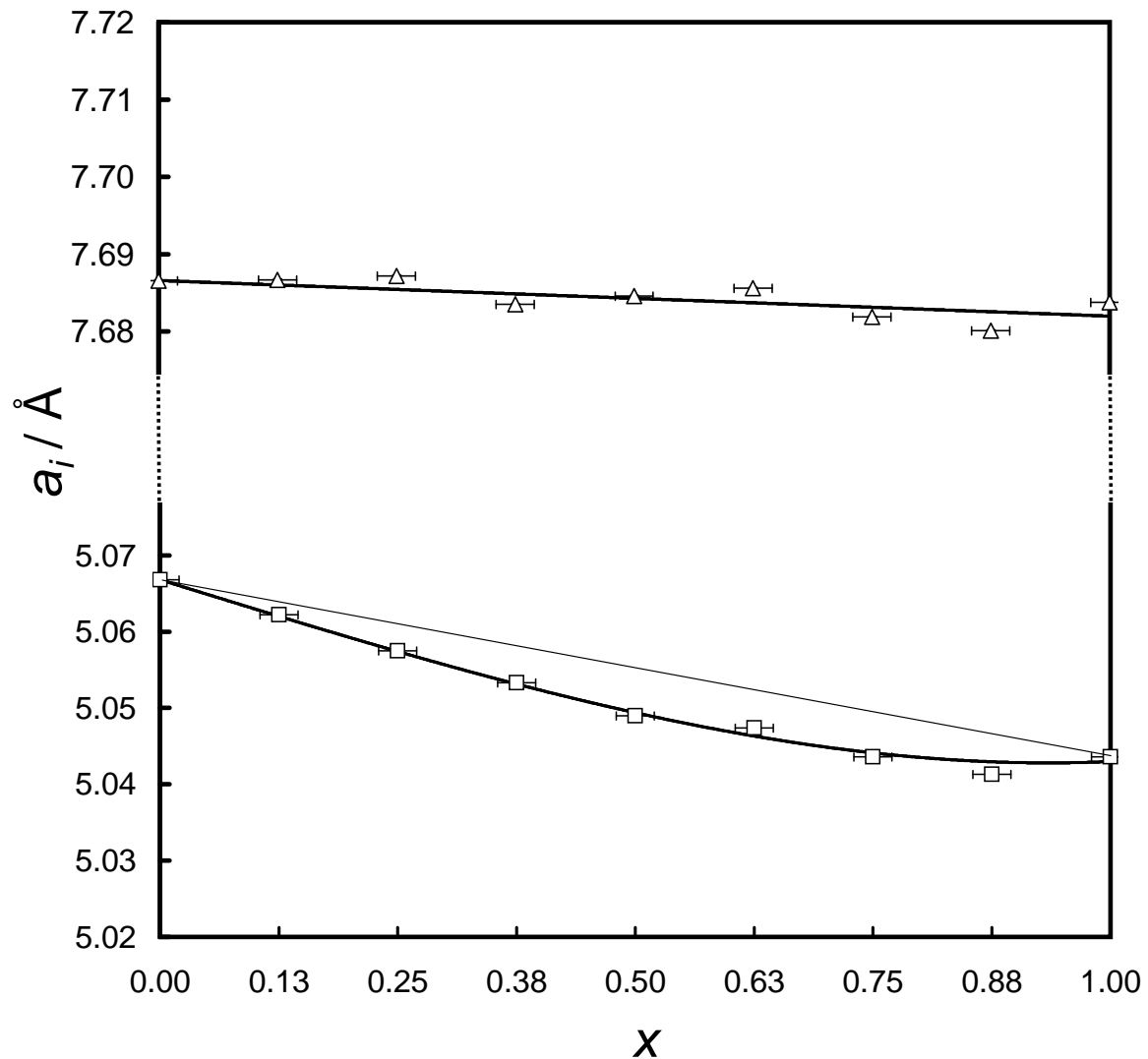


Abbildung 10.1: Zusammensetzungsabhängige Variation der Zellparameter a_1 (Dreiecke) und a_3 (Quadrate) der Mischreihe $Er_xCa_{2-x}Al[Al_{1+x}Si_{1-x}O_7]$. Dickgedruckte Linien entsprechen polynomischen Anpassungen, während die dünne Linie ein Verhalten gemäß der Vegardschen Regel (Vegard und Dale, 1928) anzeigt. Die Fehler für die Zellparameter sind kleiner als die angegebenen Symbole.

$Er_{1-x}Ca_{1+x}Al[Al_{2-x}Si_xO_7]$. Die exemplarische Anpassung beider traditioneller Standard-exzessfunktionen gemäß Kapitel 3 ergibt für die Mischreihe $Er_xCa_{2-x}Al[Al_{1+x}Si_{1-x}O_7]$ eine signifikante Asymmetrie der Mischung mit den Wechselwirkungsparametern $W_A = 0$ und $W_B = -3.4(6)$. Diese Asymmetrie wird jedoch durch die unvoreilhaftige Streuung der Werte für die Zellparameter ausschließlich vorgetäuscht, wie aus Abbildung 10.1 und auch, unter Berücksichtigung von 3σ für die Koeffizienten der Polynome, Abbildung 10.2

deutlich wird. Im Rahmen der experimentellen Auflösung kann also keine signifikante Mischungsasymmetrie begründet angenommen werden. Dass diese Kernaussage unabhängig von der Wahl der Endglieder ist, wurde hier numerisch demonstriert.

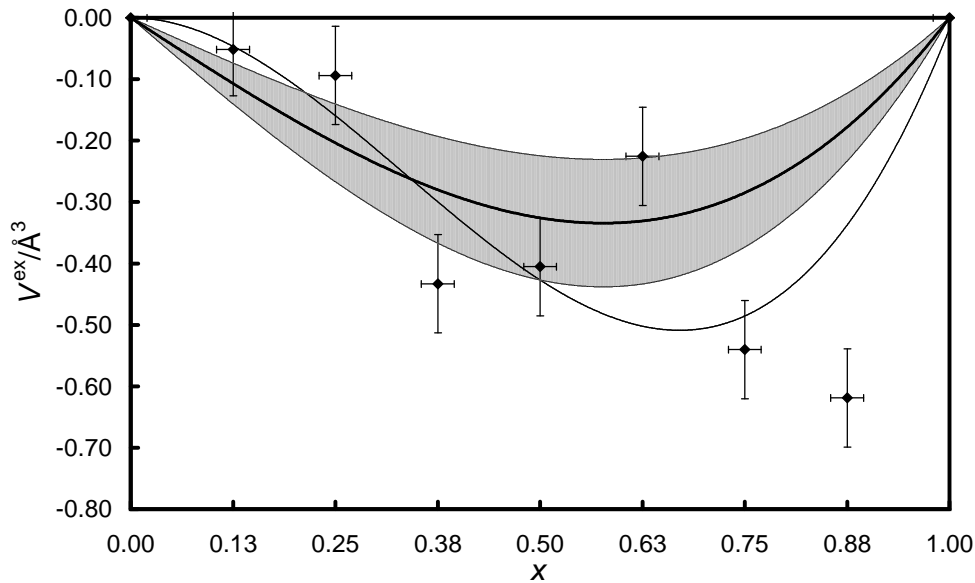


Abbildung 10.2: Exzess-Zellvolumen der Mischreihe $\text{Er}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, x . Die dickgedruckte Linie entspricht dem aus den Polynomen für die Zellparameter berechneten Exzessvolumen, die Datenpunkte wurden direkt aus den gemessenen Zellparametern berechnet. Die grau hinterlegte Region markiert den Fehlerbereich für das Exzessvolumen, der aus den begrenzenden Polynomen (unter Verwendung von 3σ für die Koeffizienten) abgeschätzt wurde. Die dünne Linie entspricht der traditionellen Exzessfunktion, die direkt an die Volumendatenpunkte angepaßt wurde.

10.3 Beispiel: Ca-freie Clinopyroxene

Angel et al. (1998) untersuchten 14 Mischkristalle einer Ca-freien $P2_1/c$ -Clinopyroxen (Pigeonit) Mischreihe. Aus der Auswertung von Pulverdiffraktogrammen wurden die Zellparameter a_1 , a_2 , a_3 und $a_5(\beta)$ bestimmt. Die Autoren nahmen polynomische Anpassungen der Zellparameter und des Volumens vor.

In dieser Arbeit wurden die Daten von Angel et al. (1998) erneut mit Polynomen angepasst, deren Form in Gleichung 10.2 angegeben ist. Die Abhängigkeit der Zellparameter der $\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{SiO}_3$ -Clinopyroxene ist in Abbildung 10.4 dargestellt. Die Datenpunkte stammen aus der Arbeit von Angel et al. (1998).

Mit Hilfe der aus dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate gewonnenen Polynome für die Zellparameter wurden mit den in Kapitel 3 aufgeführten Gleichungen die Tensorcomponenten φ_{ij} bestimmt. Der Tensor wurde auf Hauptachsenform transformiert und die Volumengröße ψ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung berechnet. Unter Verwendung von Gleichung 10.6 wurde ein Ausdruck für das Exzessvolumen der Mischung bestimmt.

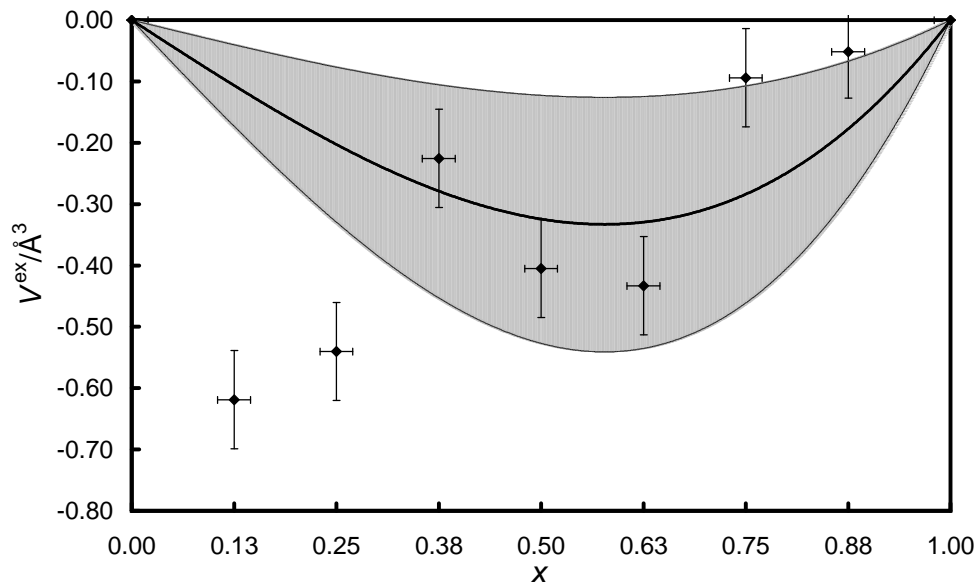


Abbildung 10.3: Exzess-Zellvolumen der Mischreihe $\text{Er}_{1-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Al}[\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_7]$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, x . Die dickgedruckte Linie entspricht dem aus den Polynomen für die Zellparameter berechneten Exzessvolumen, die Datenpunkte wurden direkt aus den gemessenen Zellparametern berechnet. Die grau hinterlegte Region markiert den Fehlerbereich für das Exzessvolumen, der aus den begrenzenden Polynomen (unter Verwendung von 3σ für die Koeffizienten) abgeschätzt wurde.

Wie in Abbildung 10.5 erkennbar, tritt in der untersuchten Mischreihe, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Angel et al. (1998), kein signifikantes Exzessvolumen auf. Das hergeleitete Exzessvolumen ist in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten. Ein gutes Indiz für das Fehlen eines signifikanten Exzessvolumens ist die Tatsache, dass sich aus den begrenzenden Polynomen (unter Verwendung von 3σ für die Koeffizienten) einmal ein geringes positives und einmal ein geringes negatives Exzessvolumen ableiten ließe.

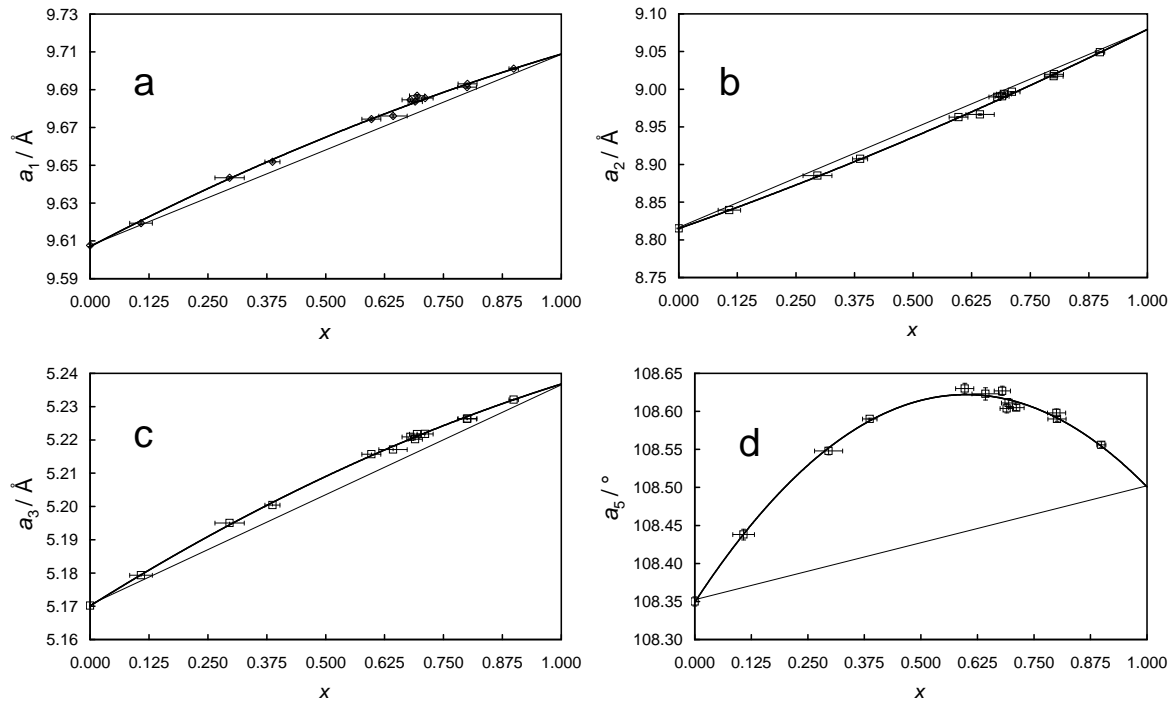


Abbildung 10.4: Variation der Zellparameter a_1 (a), a_2 (b), a_3 (c) und a_5 (d) der $P2_1/c$ -Clinopyroxene als Funktion der Zusammensetzung, x . Datenpunkte stammen aus der Arbeit von Angel et al. (1998). Dickgedruckte Linien entsprechen den angepassten Polynomen entsprechend Gleichung 10.2. Dünne Linien repräsentieren ein Verhalten gemäß Vegards Regel (Vegard und Dale, 1928).

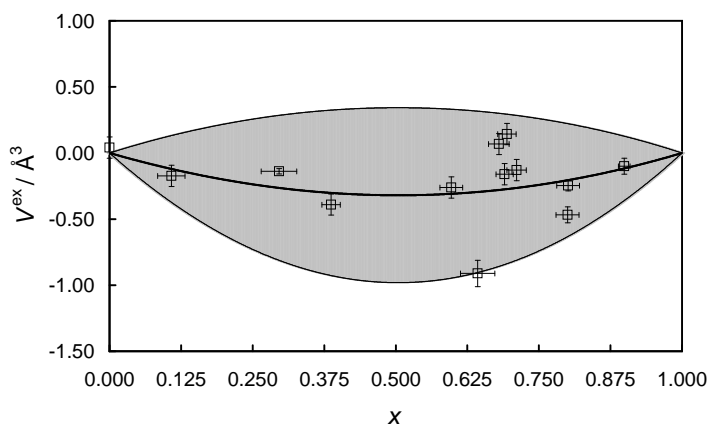


Abbildung 10.5: Exzess-Zellvolumen der Clinopyroxen-Mischreihe als Funktion der Zusammensetzung. Die dickgedruckte Linie entspricht dem aus den Polynomen für die Zellparameter hergeleiteten Exzessvolumen. Datenpunkte sind direkt aus den experimentell bestimmten Zellparametern (Angel et al., 1998) berechnet. Die grau hinterlegte Region markiert den Fehlerbereich für das Exzessvolumen, der aus den begrenzenden Polynomen (unter Verwendung von 3σ für die Koeffizienten) abgeschätzt wurde. Es existiert kein signifikantes Exzessvolumen.

Kapitel 11

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass durch den gekoppelten Austausch von $(\text{Si}^{4+} + \text{Ca}^{2+})$ durch $(\text{Al}^{3+} + \text{Ln}^{3+})$ Löwensteins Regel (Löwenstein, 1954) sowohl im Melilith- als auch im Sodalith-Strukturtyp systematisch und kontinuierlich gebrochen werden kann. Es wurden die Mischkristallreihen $\text{La}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$, $\text{Eu}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$ und $\text{Er}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$ (Melilith-Typ) sowie $|(\text{Eu}_x\text{Ca}_{2-x})_4(\text{OH})_8|[(\text{Al}_{2+x}\text{Si}_{1-x})_4\text{O}_{24}]$ -**SOD** (Sodalith-Strukturtyp) dargestellt und die strukturellen Variationen im Bezug auf die gekoppelte Substitution über Röntgenpulverbeugungsexperimente charakterisiert.

Der Ersatz von Si^{4+} durch Al^{3+} führt in beiden Strukturtypen zu einer vergleichbaren Verlängerung der durchschnittlichen T - O -Bindung. Die lineare Abhängigkeit der T - O -Bindungslänge von der Zusammensetzung folgt exakt der Extrapolation von Jones (1968), der den Zusammenhang zwischen Bindungslänge und Al^{3+} -Gehalt für Aluminosilikate im von Löwensteins Regel 'erlaubten' Zusammensetzungsbereich dokumentierte. Dieses Verhalten weist darauf hin, dass keine grundsätzliche Änderung des Mischungsverhaltens von Al^{3+} und Si^{4+} beim Überschreiten der von Löwenstein (1954) postulierten Grenzlinie auftritt. Entgegen der intuitiven Erwartung, dass ein Bruch von Löwensteins Regel zu spektakulären strukturellen Auffälligkeiten führen würde, zeigen sich in den dargestellten Verbindungen keine strukturellen Phasentransformationen, keine Überstrukturen und keine Mischungslücken. Hingegen wird deutlich, dass der gekoppelte Ersatz in erster Linie eine Verstärkung der Coulombschen Wechselwirkungen zwischen den Teilstrukturen in beiden Strukturtypen bewirkt, ein Verhalten, das kristallchemisch allerdings kaum Rätsel aufgibt.

Diese Einschätzung wird durch die Hochtemperaturexperimente bestärkt, die für die untersuchten Melilith-Typ-Aluminate $\text{TbCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ und $\text{SmCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ einen verstärkt dreidimensionalen Charakter im Vergleich zu $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ dokumentieren. Eine signifikante Reduktion der thermischen Ausdehnung aufgrund von größeren elektrostatischen Wechselwirkungen wurde auch für $|\text{Eu}_2\text{Ca}_6(\text{OH})_8|[\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -**SOD** im Vergleich mit $|\text{Ca}_8(\text{OH})_8|[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -**SOD** deutlich.

Es darf daher davon ausgegangen werden, dass die 'Aluminium-Vermeidungs-Regel' einen Sachverhalt beschreibt, der *de facto* nicht exklusiv für den Ersatz von Si^{4+} durch Al^{3+} beobachtet werden kann. Ähnliche energetische Effekte sind durch auftretende Gitterverzerrungen zu erwarten, wenn zwei verschieden große und verschieden geladene Ionen auf

einer kristallographischen Position gemischt werden. Darüber hinaus ist zu bedenken, dass ein solcher Ersatz stets Teil einer gekoppelten Substitution ist und die Ko-Substitution einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Möglichkeit oder Unmöglichkeit des kontinuierlichen und vollständigen Ersatzes hat. So deuten erste Vorversuche darauf hin, dass, im Gegensatz zum Melilith-Typ, im SOD-Typ ausgehend von $[\text{Ca}_8(\text{OH})_8][\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -SOD ein vollständiger Ersatz von $(\text{Si}^{4+} + \text{Ca}^{2+})$ durch $(\text{Al}^{3+} + \text{La}^{3+})$ mit großer Wahrscheinlichkeit nicht möglich ist, während $(\text{Al}^{3+} + \text{Er}^{3+})$ eine geeignete Ionenpaarung darzustellen scheint. Dieses Verhalten ist vermutlich auf die unterschiedlichen Ionenradien der Ln^{3+} zurückzuführen (La^{3+} 1.16 Å in [8]-Koordination, 1.032 Å in [6]-Koordinat ion, Eu^{3+} 1.066 Å, respektive 0.947 Å, Er^{3+} 1.004 Å, 0.89 Å; zum Vergleich: Ca^{2+} 1.12 Å, 1.00 Å, z.B. Shannon und Prewitt (1969, 1970); Shannon (1976); Liebau (1985)).

Es ist auffällig, dass sowohl im Melilith-Typ als auch im Sodalith-Typ eine große Variabilität der Zusammensetzung dokumentiert ist. Man kann also beide Strukturtypen im Hinblick auf die Stabilität gegen chemischen Ersatz als 'flexibel' bezeichnen. Obwohl auch in dieser Arbeit keine Systematik vorgelegt werden kann, die einen Kausalzusammenhang zwischen speziellen Eigenschaften eines Strukturtyps und dem möglichen Bruch von Löwensteins Regel knüpft, kann eine weitere Gemeinsamkeit der betrachteten Strukturtypen ins Feld geführt werden. Sowohl in der idealen Sodalith-Struktur (z.B. Hammonds et al., 1996) als auch in der der Melilith-Struktur nahe verwandten Fresnoit-Struktur (Höche, 2004) tritt für jeden Wellenvektor \vec{k} mindestens eine so genannte 'rigid-unit'-Mode (RUM) auf. Eine RUM kann als Vibration verstanden werden, bei der ein strukturelles Polyeder (z.B. ein $[\text{TO}_4]$ -Tetraeder) rotiert oder auch ausgelenkt werden kann, ohne dabei verzerrt zu werden. Diese 'rigid-unit-modes' haben eine Frequenz nahe oder gleich Null, daher ist der Energieaufwand für die Rotation oder Auslenkung minimal oder Null. Hieraus lässt sich schliessen, dass sowohl im Melilith- als auch im Sodalith-Strukturtyp durch Substitutionen auftretende, lokale Verzerrungen durch RUMs auf einer sehr kleinen räumlichen Skala abgebaut werden können. Es erscheint möglich, dass das Auftreten einer Vielzahl solcher RUMs den systematischen und kontinuierlichen Bruch von Löwensteins Regel in einem Strukturtyp begünstigt.

Es erscheint daher ratsam, in weiteren Strukturtypen einen gekoppelten Austausch von $(\text{Si}^{4+} + \text{Ca}^{2+})$ durch $(\text{Al}^{3+} + \text{Ln}^{3+})$ vorzunehmen, um anhand einer breiteren Datenbasis die Gemeinsamkeiten in den Eigenschaften derjenigen Strukturtypen zu ermitteln, in denen der Ersatz vorgenommen werden kann.

Darüber hinaus sind interessante technische Anwendungen von Al-reichen mikroporösen Strukturen denkbar, deren Ursache in der verstärkten negativen Ladung eines Al-reichen Gerüsts begründet liegt. So soll in absehbarer Zukunft mit der Synthese Al-reicher Ln -haltiger Zeolithe vom Linde-Typ A begonnen und geprüft werden, ob sich die Fähigkeit des Wirtsgerüsts, z.B. schädliche Gase aufzunehmen, mit steigendem Al-Gehalt erhöht. Abschließend kann noch angemerkt werden, dass die Dogmatisierung einer Regel zu einer Selbstbeschränkung von Wissenschaft führt, wenn diese Regel als striktes Gesetz ausgelegt wird. Löwensteins Regel ist und bleibt zweifelsfrei ein wichtiges und nützliches Instrument in der Kristallchemie der Aluminosilikate, die Gültigkeit der Regel muss allerdings für den Einzelfall gezeigt und darf nicht *a priori* vorausgesetzt werden.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Professor Wulf Depmeier, auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit zurückgeht, der stets zu Diskussionen bereit war und mir viele Freiheiten bei der Anfertigung dieser Arbeit gewährt hat.

Professor Wolfgang Bensch danke ich sehr für die Übernahme des Koreferats.

PD Karsten Knorr danke ich besonders für die beständige Diskussionsbereitschaft und die mannigfaltigen Anregungen. Er hat mich auf meiner Messreise begleitet und stand mir stets unterstützend zur Seite.

Die Drs. PD Hannelore Katzke, Stephanie Rath und Henning Voigtländer seien für zahlreiche fruchtbare Diskussionen und unermüdliches Korrekturlesen bedankt.

M.Sc. Greys Vega-Flores danke ich für zahlreiche Diskussionen über Sodalithe, die angenehme Zimmeratmosphäre und die zahlreichen Spanisch- und Deutsch-Unterrichtsminuten.

Eyke Kirchhof, Karen Bremer und Svetlana Bass seien herzlich bedankt für die tatkräftige Unterstützung bei zahlreichen Synthesen.

Den Professoren Friedrich Liebau, Horst Küppers, Michael Czank und Pierre Tolédano danke ich für zahlreiche Anregungen und Diskussionen.

Professor Ladislav Cemič und PD Peter Schmid-Beurmann seien bedankt für die Erlaubnis, die Hydrothermalanlage zu verwenden, sowie für anregende Diskussionen.

Professor Volker Schenk und PD Peter Appel danke ich für die Erlaubnis, Analysen mit der Mikrosonde durchzuführen. Ich danke Barbara Mader für die tatkräftige Unterstützung und zahlreiche Messungen an der Mikrosonde und Andreas Fehler für die Präparation der Proben.

Dr. Michael Knapp danke ich für die Betreuung am HASYLAB.

Maike Zakrotzky und Gudrun Raudonat seien bedankt für die viele Unterstützung, die sie mir im Alltagsgeschäft der Universität angedeihen ließen.

Allen Mitarbeitern der Werkstatt danke ich ganz herzlich für die Konstruktion der Heizgabel und für die tatkräftige Hilfe im Kleinen wie im Großen, wann immer ich sie brauchte.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung im Rahmen der Projekte De 412/27-1 und De 412/27-2.

Allen Mitarbeitern der Abteilung Mineralogie sei für die freundliche Arbeitsatmosphäre während meiner Arbeit gedankt.

Zu guter Letzt möchte ich ganz herzlich meiner Familie und meinem Freundeskreis danken, die es mal wieder nicht leicht mit mir hatten.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Lars Peters

Anschrift Virchowstraße 1
24116 Kiel

Geburtsdatum 7.6.75

Geburtsort Kiel

Staatsangehörigkeit deutsch

Ausbildung

Schule 1981 Deutsche Schule Tripolis, Libyen
1982 - 1985 Grund- und Hauptschule Probsteierhagen
1985 - 1994 Heinrich-Heine-Schule Heikendorf
Abitur

Universität Kiel Seit WS 1994/95 Studium der Mineralogie
Abschluß am 12.07.2002 als Diplom-Mineraloge

Kiel, den 14.09.2005

Erklärung

Hiermit erkläre ich, Lars Peters, dass die vorgelegte Abhandlung, abgesehen von der Beratung durch meinen akademischen Lehrer Professor Dr. Wulf Depmeier, nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist.

Kiel, den 14.09.2005

Literaturverzeichnis

- Angel, R. J. (2000). *High-Temperature and High-Pressure Crystal Chemistry*, Band 41 von *Reviews in Mineralogy*, Kapitel Equations of State, 36–59. Mineralogical Society of America
- Angel, R. J., McCammon, C. und Woodland, A. B. (1998). Structure, ordering and cation interactions in Ca-free $P2_1/c$ clinopyroxenes. *Phys. Chem. Miner.* **25** 249–258
- Antao, S. M., Hassan, I. und Parise, J. B. (2003). The structure of danalite at high temperature obtained from synchrotron radiation and rietveld refinements. *Can. Mineral.* **41** 1413–1422
- Antipov, E. V. und Luzikova, A. V. (1993). Zur Kristallstruktur von $\text{CaLaAl}_3\text{O}_7$ und $\text{CaLaGa}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_7$ ($x=0,66$). *Z. anorg. allg. Chem.* **619** 889–892
- Bachmann, S. und Buhl, J. C. (1989). Crystallization, characterization and structure of nitrite-aluminogermanate sodalite $\text{Na}_8[\text{AlGeO}_4]_6(\text{NO}_2)_2$. *Am. Mineral.* **74** 394–410
- Bauer, H. (1962). Über Diadochie zwischen Aluminium und Bor in Gehlenit. *N. Jb. Miner. Mh.* 127–140
- Bernotat, H. und Pentinghaus, H. (1991). Über neue Glieder der Sodalith-Strukturfamilie: $\text{SE}_4\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}(\text{MoO}_4)_2$. In *Abstracts Gemeinsame Tagung der AGKr und VFK, München*
- Binsted, N., Dann, S. E., Pack, M. J. und Weller, M. T. (1998). Structure of Gallobicchulite. A combined EXAFS/Neutron Powder Diffraction Refinement. *Acta Cryst.* **B 54** 558–563
- Cagliotti, G., Paoletti, A. und Ricci, F. (1958). Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nucl. Instrum. Methods* **35** 223–228
- Carpenter, M. A. (1988). Thermochemistry of aluminium/silicon ordering in feldspar minerals. In *Physical properties and thermodynamic behaviour of minerals* (Hrsg. E. K. H. Salje), Band C 225, 265–323. NATO ASI
- Carpenter, M. A. (1992). Thermodynamics of phase transitions in minerals: a macroscopic approach. In *The stability of minerals* (Hrsg. G. d. Price und N. L. Ross), 172–215. Chapman and Hall, London
- Carpenter, M. A., Becerro, A. I. und Seifert, F. (2001). Strain analysis of phase transitions in $(\text{Ca,Sr})\text{TiO}_3$ perovskites. *Am. Mineral.* **86** 348–363
- Carpenter, M. A. und Salje, E. K. H. (1998). Elastic anomalies in minerals due to structural phase transitions. *Eur. J. Mineral.* **10** 693–812

- Carpenter, M. A., Salje, E. K. H. und Graeme-Barber, A. (1998). Spontaneous strain as a determinant of thermodynamic properties for phase transitions in minerals. *Eur. J. Mineral.* **10** 621–691
- Chall, M., Knorr, K., Ehm, L. und Depmeier, W. (2000). Estimating intensity errors of powder diffraction data from area detectors. *High Pressure Research* **17** 315–323
- Creagh, D. C. und Hubbel, J. H. (2004). *Mathematical, physical and chemical tables*, Band C von *International Tables for Crystallography*, Kapitel 4.2.4 X-ray absorption (or attenuation) coefficients, 230. Kluwer, Dordrecht, Boston, London
- Dann, S. E., Mead, P. J. und Weller, M. T. (1996). Löwenstein’s Rule Extended to an Aluminium Rich Framework. The Structure of Bicchulite, $\text{Ca}_8(\text{Al}_2\text{SiO}_6)_4(\text{OH})_8$, by MASNMR and Neutron Diffraction. *Inorg. Chem.* **35** 1427–1428
- Darwin, C. G. (1922). The reflection of X-rays from imperfect crystals. *Phil. Mag.* **43** 800–829
- Dempsey, M. J. und Taylor, D. (1980). Distance least Squares Modelling of the Cubic Sodalite Structure and of the Thermal expansion of $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{I}_2$. *Phys. Chem. Mineral.* **6** 197–208
- Depmeier, W. (1984). Tetragonal Tetrahedra Distortion in Cubic Sodalite Frameworks. *Acta Cryst.* **B 40** 185–191
- Depmeier, W. (1988a). Aluminate Sodalites – A Family with Strained Structures and Ferroic Phase Transitions. *Phys. Chem. Miner.* **15** 419–426
- Depmeier, W. (1988b). Structure of Cubic Aluminate Sodalite $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)$ in Comparison with its Orthorhombic Phase and with Cubic $\text{Sr}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{CrO}_4)$. *Acta Cryst.* **B 44** 201–207
- Depmeier, W. (1992). Remarks on symmetries occurring in the sodalite family. *Z. Kristallogr.* **199** 75–89
- Depmeier, W. (2005). *Micro- and Mesoporous Mineral Phases*, Band 57 von *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, Kapitel The Sodalite Family - A Simple but Versatile Framework Structure, 203–241. Mineralogical Society of America, Geochemical Society
- Durif, A. und Forrat, F. (1958). Gallates et aluminates isomorphes de la géhlénite. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **81** 107–109
- Enck, F. D. und Dommel, J. G. (1965). Behaviour of thermal expansion of NaCl at elevated temperatures. *J. Appl. Phys.* **36** 389–394
- Gupta, A. K. und Chatterjee, N. D. (1978). Synthesis, composition, thermal stability and thermodynamic properties of bicchulite, $\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{SiO}_6](\text{OH})_2$. *Am. Mineral.* **63** 58–65
- Hammersley, A. P. (1987-2001). FIT2D, program for the analysis of twodimensional powder diffraction data
- Hammersley, A. P., Svensson, S., Hanfland, M., Fitch, A. und Häusermann, D. (1996). Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Research* **14** 235–250

- Hammonds, K. D., Dove, M., Giddy, A. P., Heine, V. und Winkler, B. (1996). Rigid unit phonon modes and structural phase transitions in framework silicates. *Am. Mineral.* **81** 1057–1079
- Hassan, I. und Buseck, P. R. (1989). Incommensurate-modulated structure of nosean, a sodalite-group mineral. *Am. Mineral.* **74** 394–410
- Hassan, I. und Grundy, H. D. (1984). The Crystal Structures of Sodalite-Group Minerals. *Acta Cryst.* **B40** 6–13
- Hazen, R. M. und Finger, L. W. (1982). *Comparative Crystal Chemistry*. Wiley, New York
- Höche, T. (2004). *Incommensurate Structural Modulations in Fresnoite Framework Structures*. Habilitationsschrift, Fakultät für Physik und Geowissenschaften der Universität Leipzig
- Henderson, C. M. B. und Taylor, D. (1978). The Thermal Expansion of Synthetic Aluminosilicate-Sodalites, $M_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})X_2$. *Phys. Chem. Miner.* **2** 337–347
- Holzappel, W. (2001). Equations of state of Solids under Strong Compression. *Z. Kristallogr.* **216** 473–488
- Jones, J. B. (1968). Al-O and Si-O Tetrahedral distances in Aluminosilicate Framework Structures. *Acta Cryst.* **B24** 355–358
- Kimata, M. (1983a). The crystal structure and stability of Co-åkermanite, $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$, compared with the mineralogical behaviour of Mg cation. *N. Jb. Miner. Abh.* **146** 221–241
- Kimata, M. (1983b). The structural properties of synthetic Sr-åkermanite, $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. *Z. Kristallogr.* **163** 295–304
- Kimata, M. (1985). The structural properties and mineralogical significance of synthetic $\text{Sr}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ melilite with 4-coordinated manganese. *N. Jb. Miner. Mh.* 83–96
- Kimata, M. und Ii, N. (1981). The crystal structure of synthetic åkermanite, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. *N. Jb. Miner. Mh.* 1–10
- Kimata, M. und Ii, N. (1982). The structural property of synthetic gehlenite, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. *N. Jb. Miner. Abh.* **144** 254–267
- Kimata, M. und Ohashi, H. (1982). The crystal structure of synthetic gugiaite, $\text{Ca}_2\text{BeSi}_2\text{O}_7$. *N. Jb. Miner. Abh.* **143** 210–222
- Knapp, M., Baetz, C., Ehrenberg, H. und Fuess, H. (2004a). The synchrotron powder diffractometer at beamline B2 at HASYLAB / DESY: status and capabilities. *J. Synchrotron Rad.* **11** 328–334
- Knapp, M., Joco, V., Baetz, C., Brecht, H., Berghaeuser, A., Ehrenberg, H., von Seggern, H. und Fuess, H. (2004b). Position-Sensitive Detector System OBI for High Resolution X-Ray Powder Diffraction using on-site readable Image Plates. *Nucl. Instrum. Meth. A* **521** 565–570
- Küppers, H. (2003). *Physical properties of crystals*, Band D von *International Tables for Crystallography*, Kapitel 1.4 Thermal expansion, 99. Kluwer, Dordrecht, Boston, London

- Kusaka, K., Kenji, H., Ohmasa, M. und Iishi, K. (2004). Variation of large scale regularity in modulated structures of $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ studied by a simulation method. *Acta Cryst.* **B 60** 369–374
- Lauterbach, R. und Schnick, W. (1999). $\text{Sm}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ und $\text{Ln}_2\text{Si}_{2.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{3.5}\text{N}_{3.5}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) – neuer synthetischer Zugang zu N-haltigen Melilith-Phasen und deren Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. *Z. anorg. allg. Chem* **625** 429
- Lejus, A. M., Pelletier-Allard, N., Pelletier, R. und Vivien, D. (1996). Site selective spectroscopy of Nd ions in gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), a new laser material. *Opt. Mater.* **6** 129–137
- Liebau, F. (1985). *Structural Chemistry of Silicates*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo
- Liebertz, J. und Stähr, S. (1982). Kristalle der Melilith-Reihe. *Z. Kristallogr.* **159** 271–275
- Löns, J. (1969). *Kristallchemische und strukturelle Untersuchungen in der Sodalithgruppe*. Dissertation, Universität Hamburg
- Löns, J. und Schulz, H. (1967). Strukturverfeinerung von Sodalith, $\text{Na}_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$. *Acta Cryst.* **23** 434–436
- Louisnathan, S. J. (1970). The crystal structure of synthetic soda melilite, $\text{CaNaAlSi}_2\text{O}_7$. *Z. Kristallogr.* **131** 314–321
- Louisnathan, S. J. (1971). Refinement of the Crystal Structure of a Natural Gehlenite, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_7$. *Can. Mineral.* **10** 822–837
- Louisnathan, S. J. (1984). Refinement of the crystal structure of hardystonite, $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$. *Z. Kristallogr.* **167** 103–116
- Löwenstein, W. (1954). The distribution of Aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates. *Am. Mineral.* **39** 92–96
- McConnell, J. D. C., McCammon, C. A., Angel, R. J. und Seifert, F. (2000). The nature of the incommensurate structure in åkermanite $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, and the character of its transformation from the normal structure. *Z. Kristallogr.* **215** 669–677
- McCusker, L. B., von Dreele, R. B., Cox, D. E., Louër, D. und Scardi, P. (1999). Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Cryst.* **32** 36–50
- McCusker, L. B., Liebau, F. und Engelhardt, G. (2001). Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts. *Pure Appl. Chem.* **73** 381–394
- Myers, E. R., Heine, V. und Dove, M. T. (1998). Thermodynamics of Al/Al avoidance in the ordering of Al/Si tetrahedral framework structures. *Phys. Chem. Miner.* **25** 457–464
- Ohashi, Y. und Burnham, C. W. (1973). Clinopyroxene Lattice Deformations: The Roles of Chemical Substitution and Temperature. *Am. Mineral.* **58** 843–849
- Pathak, P. D. und Vasavada, N. G. (1970). Thermal Expansion of NaCl, KCl and CsBr by X-ray Diffraction and the Law of Corresponding States. *Acta Cryst.* **A26** 655–658

- Pauling, L. (1930). The Structure of Sodalite and Helvite. *Z. Kristallogr.* **74** 213–225
- Ponomarev, V. I., Kheiker, D. M. und Belov, N. V. (1971). Crystal structure of tetracalcium trialuminate - the aluminate analog of sodalite. *Sov. Phys. Crystallogr.* **15** 799–801
- Putnis, A. (1992). *Introduction to mineral sciences*. Cambridge University Press
- Redfern, S. A. T. (1995). Relationship between order-disorder and elastic phase transitions in framework minerals. *Phase trans.* **55** 139–154
- Rietveld, H. (1967). Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinements. *Acta Cryst.* **22** 151–152
- Rodriguez-Carvajal, J. (2002). Fullprof V.2.20, program for Rietveld, profile matching and integrated intensity refinement
- Roth, G., Pentinghaus, H. und Wanklyn, B. M. (1989). Eine neue Variante in der Sodalith-Strukturfamilie: $\text{Dy}_2\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{12} \cdot \text{MoO}_4$, mit dreiwertigen großen Kationen. *Z. Kristallogr.* **186** 251–252
- Röthlisberger, F., Seifert, F. und Czank, M. (1990). Chemical control of the commensurate-incommensurate phase transition in synthetic melilites. *Eur. J. Mineral.* **2** 585–594
- Sahl, K. (1980). Refinement of the crystal structure of bicchulite, $\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{SiO}_6](\text{OH})_2$. *Z. Kristallogr.* **152** 13–21
- Sahl, K. und Chatterjee, N. D. (1977). The crystal structure of bicchulite, $\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{SiO}_6](\text{OH})_2$. *Z. Kristallogr.* **146** 35–41
- Salje, E. K. H. (1991). Crystallography and structural phase transitions, an introduction. *Acta Cryst.* **A 47** 453–469
- Salje, E. K. H. (1992a). Application of Landau theory for the analysis of phase transitions in Minerals. *Physics Reports* **215** 49–99
- Salje, E. K. H. (1992b). Phase transitions in minerals: from equilibrium properties towards kinetic behaviour. *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* **96** 1518–1541
- Salje, E. K. H. (1993). *Phase transitions in ferroelastic and co-elastic crystals (student edition)*. Cambridge University Press
- Schlenker, J. L., Gibbs, G. V. und Boisen Jr., M. B. (1978). Strain-Tensor Components Expressed in Terms of Lattice Parameters. *Acta Cryst.* **A 34** 52–54
- Schnick, W. und Lücke, J. (1992). $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ - A Sodalite with a Phosphorus-Nitrogen Framework. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31** 213–215
- von Seggern, H., Voigt, T., Knüpfner, W. und Lange, G. (1988). Physical model of photostimulated luminescence of X-ray irradiated BaFBr:Eu^{2+} . *J. Appl. Phys.* **73** 4278–4286
- Seifert, F., Czank, M., Simons, B. und Schmahl, W. (1987). A Commensurate-Incommensurate Phase Transition in Iron-Bearing Åkermanites. *Phys. Chem. Miner.* **14** 26–35

- Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* **A 32** 751–767
- Shannon, R. D. und Prewitt, C. T. (1969). Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Cryst.* **B 25** 925–946
- Shannon, R. D. und Prewitt, C. T. (1970). Revised values of effective ionic radii. *Acta Cryst.* **B 26** 1046–1048
- Shimizu, M., Kimata, M. und Iida, I. (1995). Crystal structure of Ba₂MgSi₂O₇ melilite: The longest tetrahedral Mg-O distance. *N. Jb. Miner. Mh.* 39–47
- Smith, J. V. (1953). Reexamination of the crystal structure of melilite. *Am. Mineral.* **38** 643–661
- Tarling, S. E., Barnes, P. und Klinowski, J. (1988). The Structure and Si,Al Distribution of the Ultramarines. *Acta Cryst.* **B 44** 128–135
- Teske, C. L. (1980). Ba₂ZnGe₂S₆O: Ein neues Oxidsulfid mit Tetraedergerüststruktur. *Z. Naturforsch.* **35 b** 672–675
- Teske, C. L. (1985). Über Oxidsulfide mit Åkermanitstruktur CaLaGa₃S₆O, SrLaGa₃S₆O, La₂ZnGa₂S₆O und Sr₂ZnGe₂S₆O. *Z. anorg. allg. Chem.* **531** 52–60
- Thoms, M., von Seggern, H. und Winnacker, A. (1991). Spatial correlation and photostimulability of defect centers in the X-ray storage phosphor BaFBr:Eu²⁺. *Phys. Rev.* **B 44** 9240–9247
- Toraya, H. (1998). Weighting Scheme for the Minimization Function in Rietveld Refinement. *J. Appl. Cryst.* **31** 333–343
- Ushida, E. und Iiyama, J. T. (1981). On Kamaishilite, Ca₂Al₂SiO₆(OH)₂, a New Mineral Dimorphous with Bicchulite from the Kamaishi Mine, Japan. *Proc. Japan Acad.* **57** 239–243
- Vegard, L. und Dale, H. (1928). Untersuchungen über Mischkristalle und Legierungen. *Z. Kristallogr.* **67** 148–162
- Vogel, S. (2001). *High-Pressure and texture measurement with an image plate*. Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
- Vogel, S., Ehm, L., Knorr, K. und Braun, G. (2002). Automated Processing of 2D Powder Data. *Adv. X-ray Anal.* **45** 31–33
- Warren, B. E. (1930). The Structure of melilite (Ca,Na)₂(Mg,Al)₁(Si,Al)₂O₇. *Z. Kristallogr.* **74** 131–138
- Weller, M. T. (2000). Where zeolites and oxides merge: semi-condensed tetrahedral frameworks. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* 4227–4240
- Winkler, B., Milman, V. und Pickard, C. J. (2004). Quantum mechanical study of Al/Si disorder in leucite and bicchulite. *Min. Mag.* **68** 819–824
- Wuensch, B. J. (1964). The crystal structure of tetrahedrite, Cu₁₂Sb₄S₁₃. *Z. Kristallogr.* **119** 437–453

- Yang, H., Hazen, R. M., Downs, R. T. und Finger, L. W. (1997). Structural change associated with the incommensurate-normal phase transition in åkermanite, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, at high pressure. *Phys. Chem. Miner.* **24** 510–519
- Young, R. (Hrsg.) (1993). *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography, Oxford University Press
- Zachariasen, W. H. (1963). The Secondary Extinction Correction. *Acta Cryst.* **16** 1139–1144

Anhang A

Wissenschaftliche Originalarbeiten

Peters, L., Knorr, K. und Depmeier, W. (2005). Structural variations in the solid solution series $Ln_xCa_{2-x}Al[Al_{1+x}Si_{1-x}O_7]$ with $0 \leq x \leq 1$ and $Ln = La, Eu, Er$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* im Druck.

Peters, L., Knorr, K., Knapp, M. und Depmeier, W. (2005). Thermal expansion of gehlenite, $Ca_2Al[AlSiO_7]$, and the related aluminates $LnCaAl[Al_2O_7]$ with $Ln = Tb, Sm$. *Phys. Chem. Miner.* im Druck.

Peters, L., Knorr, K. und Depmeier, W. (2005). Structural variations in the solid solution series of sodalite-type $|(Eu_xCa_{2-x})_4(OH)_8|[(Al_{2+x}Si_{1-x})_4O_{24}]$ -SOD. *Z. Kristallogr.* eingereicht.

Peters, L., Knorr, K., Katzke, H., Knapp, M. und Depmeier, W. (2005). The transformation mechanism of the sodalite- to the melilite-topology: Thermal expansion and decomposition of bicchulite-type to melilite-type compounds. *Z. Kristallogr.* im Druck.

Peters, L., Knorr, K., Schmid-Beurmann, P. und Depmeier, W. (2005). On the volume of solid solutions: an anisotropic approach. *Phys. Chem. Miner.* im Druck.

Structural variations in the solid–solution series

$Ln_xCa_{2-x}Al[Al_{1+x}Si_{1-x}O_7]$ with $0 \leq x \leq 1$ and $Ln=La, Eu, Er$

L. PETERS*, K. KNORR AND W. DEPMEIER

Institut für Geowissenschaften, Abt. Mineralogie/Kristallographie, Christian–Albrechts–Universität, Olshausenstraße 40, D–24098 Kiel, Germany

Received: 03.08.2005

Abstract

Gehlenite, $Ca_2Al[AlSiO_7]$, has melilite–type structure with space group $P\bar{4}2_1m$. It contains two topologically distinct positions coordinated tetrahedrally by oxygen. One is completely occupied by Al^{3+} , whereas the other one contains Al^{3+} and Si^{4+} . Normally, the Al^{3+} molar fraction in the second tetrahedrally coordinated position does not exceed $x_{Al} = 0.5$, i.e. the so–called *Loewenstein–rule* is obeyed. In this contribution the structural variations in the melilite–type compounds of the compositions $La_xCa_{2-x}Al[Al_{1+x}Si_{1-x}O_7]$, $Eu_xCa_{2-x}Al[Al_{1+x}Si_{1-x}O_7]$ and $Er_xCa_{2-x}Al[Al_{1+x}Si_{1-x}O_7]$ are discussed. All members of the solid solution except the end–members violate *Loewenstein's rule*. Rietveld refinements against X–ray powder diffraction patterns confirm that the compounds have space group $P\bar{4}2_1m$, without changes in the *Wyckoff–positions* of the ions compared to gehlenite.

Keywords: Coupled substitution, Loewenstein's rule, Melilite, Alumosilicates, Lanthanides

* *Institut für Geowissenschaften, Abt. Mineralogie/Kristallographie, Christian–Albrechts–Universität,*

Olshausenstraße 40, D–24098 Kiel, Germany

Fax–# +49 431-880 4457
lap@min.uni-kiel.de

Strukturelle Variationen in den Mischkristallreihen



Inhaltsübersicht

Gehlenit, $Ca_2Al[AlSiO_7]$, ist eine Verbindung des Melilith-Strukturtyps mit der Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$. In diesem Strukturtyp existieren zwei topologisch verschiedene, tetraedrisch von Sauerstoff koordinierte Positionen, von denen eine vollständig durch Al^{3+} , die andere jeweils zur Hälfte durch Al^{3+} und Si^{4+} besetzt ist. Normalerweise übersteigt der Al-Molenbruch auf der zweiten Position hierbei $x_{Al} = 0.5$ nicht, d.h. die sogenannte *Löwensteinsche* Regel wird befolgt. In dieser Arbeit werden die strukturellen Variationen der Melilith-Typ Verbindungen der Zusammensetzungen $La_xCa_{2-x}Al[Al_{1+x}Si_{1-x}O_7]$, $Eu_xCa_{2-x}Al[Al_{1+x}Si_{1-x}O_7]$ und $Er_xCa_{2-x}Al[Al_{1+x}Si_{1-x}O_7]$ diskutiert. Alle Mischglieder, außer den Endgliedern, verletzen *Löwensteins* Regel. Rietveld-Verfeinerungen gegen Röntgenpulverdiffraktogramme bestätigen, dass alle Verbindungen die Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ haben, ohne dass Änderungen in den *Wyckoff*-Lagen der Ionen gegenüber Gehlenit auftreten.

Introduction

As *Loewenstein* [1] stated, “one of the most important features of the modern theory of silicates is the double role of aluminium, which can substitute for silicon in tetrahedra [...]”. *Loewenstein* based his rule, which is also known as aluminium–avoidance–rule, on the observation that “in all known cases [...] the maximum substitution is 50%”. This led him to conclude that “no two aluminium ions can occupy the centers of tetrahedra linked by one oxygen”.

While the validity of the rule could be confirmed for the majority of cases, counter–examples are known, e.g. the rare mineral bicchulite, $\text{Ca}_8[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}](\text{OH})_8$, which is of sodalite–type structure [2]. Despite the established counter–examples, the strong, if not obsessive, belief in the universality of the rule misled several authors to stop their experiments and calculations at the Al/Si ratio of 0.5, without even considering to explore the compositional regions beyond this limit, using the argument of *Loewenstein*’s rule.

A wide variety of previous works on materials crystallizing in the melilite type structure has been published. The structural formula of the eponymous mineral melilite can be written as $(\text{Na,Ca})_2(\text{Mg,Al})[(\text{Al,Si})_2\text{O}_7]$ and a general formula of melilite–type compounds can be given as $M_2T^1[T_2^2X_7]$. The corresponding aristotype has space group $P\bar{4}2_1m$ [3], with M at Wyckoff–position $4e$ ($x, x+1/2, z$), T^1 at $2a$ ($0, 0, 0$), T^2 at $4e$ ($x, x+1/2, z$), and X at $2c$ ($1/2, 0, z$), $4e$ ($x, x+1/2, z$) and $8f$ (x, y, z) (e.g. [4]). The unit cell contains two formula units. It is well established that certain compounds of melilite type show modulated structures (e.g. [5]). Fig. 1 gives schematic drawings of the structure along the lattice vectors \mathbf{c} and \mathbf{a} . It has been shown that the atomic positions in this structure can be occupied by a large number of different ions, i.e. Sr, Ca, Ba, Eu, Ce, La, Pr, Nd, Pb, Na on the M –position, Cu, Cd, Fe, Mn, Zn, Co, Mg, Ga, Al, Be on the T^1 –position and Si, Ge, Ga and Al on the T^2 –position (see e.g. [6], for a detailed bibliography).

Usually, the X -position is occupied by oxygen; however, it can be replaced by sulfur [6] or nitrogen [7] in some cases. Solid solutions have been synthesized, e.g. in the series $\text{LaCaGa}[\text{Ga}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_7]$ [8]. Just recently, single crystals of Nd-bearing compounds $\text{Nd}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$ have been grown from the melt by the Czochralski-method. Their optical properties have been studied in view of their potential use as laser material. The authors avoided any issue of *Loewenstein's* rule, perhaps due to the very small Nd-concentrations of only up to 2% [9].

The aim of this work is to discuss the structural effects of the continuous and complete substitution of Al^{3+} for Si^{4+} on the T^2 -position of the melilite-type structure for a series of compositions. In order to ensure charge balance, a trivalent cation is being introduced on the M -position. Different Ln^{3+} -ions ($\text{Ln}^{3+}=\text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) were chosen for this purpose, because their ionic radii closely resemble the ionic radius of Ca^{2+} . Compounds of the composition $\text{Ln}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$ could be synthesized and characterized.

Experimental

Stoichiometric mixtures of CaCO_3 , Ln_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and SiO_2 (Aerosil ®) corresponding to nominal compositions of $\text{Ln}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$ with $\Delta x = 0.125$ were successively heated from 673 K to 1773 K at normal pressure and under ambient atmospheric conditions in platinum crucibles with repeated grinding of the products. The heat treatment at 1773 K was repeated until the X-ray patterns looked single-phased. High-resolution powder diffractograms for Rietveld refinements were taken at a Bruker-AXS D8-diffractometer. It operates in parallel beam geometry, having parabolic multi-layer optics and an asymmetrically cut ("v-groove") monochromator as primary optics, producing $\text{Cu } K\alpha_1$ -radiation. The detector was a Braun position-sensitive detector (PSD) operated at a step width of $\Delta 2\vartheta = 0.0085^\circ$. The program "Fullprof" [10] was used for the Rietveld refinements. Structure refinements were carried out,

using the atomic positions of gehlenite [11] as starting model. The compositions of the compounds were determined by electron microprobe analysis on a Jeol JXA 8900 RL. For each composition, 10 to 15 microanalyses were performed. Corundum (crn657s_20kV), *Ln*-phosphates (*Ln*PO₄_20kV) and wollastonite (wolMAC_20kV) were used as standards for the microanalyses.

Results and discussion

Synthesis of all compounds could be achieved by the successive replacement of Si by Al on the T^2 -position. This was continuously possible between $x_{Al}=0.5$ ("allowed"), which is realized e.g. in the mineral gehlenite, Ca₂Al[AlSiO₇], and the corresponding aluminates with $x_{Al}=1$ ("allowed"), via a coupled substitution of (*Ln*³⁺+Al³⁺) for (Ca²⁺+Si⁴⁺). Compounds of compositions La_{*x*}Ca_{2-*x*}Al[Al_{1+*x*}Si_{1-*x*}O₇], Eu_{*x*}Ca_{2-*x*}Al[Al_{1+*x*}Si_{1-*x*}O₇] and Er_{*x*}Ca_{2-*x*}Al[Al_{1+*x*}Si_{1-*x*}O₇] with $0 \leq x \leq 1$ could be obtained. Microprobe analyses confirmed that the composition of the samples was within 2% of the nominal composition. It is believed that the deviations are mainly related to experimental challenges with the microprobe-analysis, e.g. the unfavourable grain shape and the porosity of the samples.

All products were powders with grain sizes up to 30 μm. X-ray powder diffractograms were taken to check the phase content of the products. In some samples one extra line, not belonging to the melilite-type compound, persisted, very slowly decreasing in intensity while continuing the heat treatment. This line could be identified as the strongest peak of the *YAG*-homologues *Ln*₃Al₂[Al₃O₁₂]. Because of the minimal quantity (<5 weight-%) of the impurity, the extra line was excluded from the subsequent treatment of the X-ray patterns. Only for the Er-samples with $x=1$ and $x=0.875$, it was necessary to include the structural model for Er₃Al₂[Al₃O₁₂] in a two-phase refinement. The result was less than 8 weight-% of Er₃Al₂[Al₃O₁₂] in both samples. Fig. 2 shows a plot from the Rietveld refinement of Er_{0.5}Ca_{1.5}Al[Al_{1.5}Si_{0.5}O₇] as a representative example for a diffraction pattern and the quality of the refinements. *Bragg-R*-values are around

0.07 to 0.10 with R_{wp} around 0.08 to 0.13. χ^2 ranges from 1.1 to around 1.3. Table 1 lists composition and lattice parameters of all samples studied. All compositions x with $0 < x < 1$ violate *Loewenstein's* rule. The changes of the lattice parameters a and c for all three solid solution series are shown in Figs. 3 and 4, respectively. Some unexpected features are worth being mentioned and call for an explanation. Generally, the relative changes in the lattice parameters with increasing La/Al-content are up to four times larger than the corresponding changes with increasing Eu/Al-content at the same x . Nevertheless, both changes are positive, which is not the case for the substances containing Er. Here, the whole unit cell shrinks with increasing Er/Al-content. This finding is counterintuitive, taking into account that the ionic radius of Al^{3+} (0.39Å in [4]-coordination, [12],[13],[14]) is much larger than the ionic radius of Si^{4+} (0.26Å). While for the Eu-compounds the relative change in the lattice parameter a is larger than in c , the contrary is true for the La-bearing compounds. For the Er-compounds the relative change in c is larger than the change in a . This, and the fact that for all solid solution series a different deviation from *Vegard's* rule [15] can be observed, leads to a different behaviour of the series' c/a ratio in dependence on x , as shown in Fig. 5. With increasing x the c/a ratio decreases linearly for the solid solution series $\text{Eu}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$, increases non-linearly for the series $\text{La}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$ and decreases non-linearly for the series $\text{Er}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$. Hence, the substitution on the M -position seems to have stronger influence on the geometry of the cell than the substitution on the T^2 -site. This becomes even more obvious from Table 2. Passing from the largest ion, La^{3+} (1.16Å in [8]-coordination, 1.032Å in [6]-coordination; [11], [12], [13]), through the intermediate-sized Eu^{3+} (1.066Å, 0.947Å, respectively) to the smallest one, Er^{3+} (1.004Å, 0.89Å, respectively; for comparison: Ca^{2+} , 1.12Å, 1.00Å, respectively), the 'sign' of every relative change in the lattice 'flips' at least once.

The atomic positions in $Ln_xCa_{2-x}Al[Al_{1+x}Si_{1-x}O_7]$ are given in Table 3 to 5 for $Ln=La, Eu, Er$, respectively. They do not change significantly over the whole compositional range for all solid solution series. Instead, all changes in the cell dimensions can be explained by deformation and rotation mechanisms of the M and T coordination polyhedra. In view of the observed different behaviour of the solid solution series, this calls for an explanation. The most obvious explanation is that the geometrical differences between the solid solution series at identical x are induced by the substitution at the M -position rather than due to the substitution of Al^{3+} for Si^{4+} at the T^2 -position.

In the three solid solution series studied no significant deviation from the ideal tetrahedra-angle of 109.5° is observed for the T^1 -position. The T^1-O^3 bond lengths are constant ($1.74(2)$ Å). Consequently, the $[T^1O^3_4]$ -unit can be further regarded as a *rigid body* and not regarded as the source for the different behaviour of the three series. For the T^2 -intratetrahedral angles ($117(1)^\circ$ (2X), $102(1)^\circ$ (3X), $114(1)^\circ$), no significant changes were found either. Not surprisingly, the increasing Al-content is reflected in the average T^2-O bond length. It increases linearly from $1.69(2)$ Å in gehlenite to $1.76(2)$ Å in the aluminates, as shown in Fig. 6. This graph also shows good accordance with the first order polynomial of *Jones* [16], who described the dependence of the mean tetrahedral $T-O$ bond length in alumosilicates on the Al-content. Note, that this polynomial was derived from framework structures only and only in the compositional range "allowed" by *Loewenstein's* rule. By extrapolation, *Jones* derived a value of $1.759(6)$ Å for the pure Al-O bond, in full agreement with our results.

The two distinct intertetrahedral angles behave different. The $T^1-O^3-T^2$ angle ($117(1)^\circ$) does not change significantly over the whole compositional range for all three solid solutions. The $T^2-O^1-T^2$ angle, which describes the oxygen bridge connecting the tetrahedra in the $[T^2_2O_7]$ -group, shows a slight and continuous decrease. The decrease is similar for all three solid solution series, varying from $134(1)^\circ$ in gehlenite to $130(1)^\circ$ for the aluminates. A

demonstrative explanation for this behaviour might be the larger ionic radius of Al^{3+} and the lower charge of Al^{3+} with respect to Si^{4+} , which leads to a more negative formal charge of the $[\text{T}_2\text{O}_7]$ -group. In the mineral melilite, $\text{NaCaAl}[\text{Si}_2\text{O}_7]$, this group has the formal charge -6 , in the mineral gehlenite -7 and in the compounds $\text{LnCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ -8 , respectively, while the positive charge at the M -position, here caused by the substitution of Ln^{3+} for Ca^{2+} , increases continuously. As a consequence, the coulomb-interactions between the oxygen ions of the tetrahedra-layers and the M -cations can be expected to increase continuously with increasing x . The most significant changes in the structure that represent the major differences between the three solid solution series, are found in the coordination of the M -cations. The coordination polyhedron, consisting of 8 O-atoms, has usually (e.g. [17]) been described as a distorted quadratic antiprism. In order to facilitate its distortion mechanism, we prefer to describe its geometry as bicapped trigonal prism. This is justified by the fact that there are 6 bonds of almost equal length ($\sim 2.5\text{\AA}$, depending on the actual composition) forming the prism and 2 significantly longer bonds ($M\text{---O}^3$: $\sim 2.9\text{\AA}$) capping two of the prisms faces. The $M\text{---O}$ -bond lengths of the three series' end-members with $x=0$ and $x=1$, respectively, are given in Table 6. While the significant changes for the La-bearing series point towards an increase of the $\text{MO}_{[6+2]}$ -polyhedron's volume, in the Er-bearing compound the volume decreases. In the Eu-bearing compound, some bonds increase in length, others decrease in length. The changes in the latter series are least pronounced, because the ionic radius of Eu^{3+} is the most similar of the Ln chosen, compared to Ca^{2+} . The behaviour of the $\text{MO}_{[6+2]}$ -polyhedron (and the relative change of the lattice parameters) therefore probably primarily reflects the difference in the size of the Ln (lanthanides' contraction).

Conclusions

The observed changes in the structure cannot be reduced to one of the two substitutions represented by a change in x . Nevertheless, it seems probable that the significant differences

between the three series are 'triggered' by the interlayer-cations M . We conclude that, because of the increasing Al-content and the related $T-O$ bond length change, the layers would theoretically expand. Consequently, the c/a -ratio would decrease. However, the expansion of the tetrahedral conformation is supported by M -ions larger than Ca^{2+} , while it is obviously hindered by M -ions smaller than Ca^{2+} . The resulting interaction therefore might as well be supportive as competitive, which is reflected in the different changes of the cell geometry in the three series. The high influence of the size of the M -cations on the structural properties of melilite-type compounds has been reported before [18]. Finally, it can be concluded that, despite the fact that a formation of one nearest neighbour Al—O—Al-linkage plus one nearest neighbour Si—O—Si-linkage instead of the formation of two Al—O—Si-linkages is in principle energetically unfavourable (e.g. [19]), there is no reason to doubt the existence of thermodynamically stable alumosilicates with a molar fraction of aluminium exceeding $x_{Al} = 0.5$. Hence, we recommend treating *Loewenstein's* rule [1] indeed as a rule, rather than a strict law.

Acknowledgements

We wish to thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft for financial support (DE 412/27-1 and DE 412/27-2). Additionally, we thank S. Bass and E. Kirchhof for their support with the synthesis, P. Appel and B. Mader for their help at the microprobe, as well as F. Liebau, St. Rath and H. Katzke for fruitful discussions.

References

- [1] W. Loewenstein, *Am. Mineral.*, **1954**, 39, 92.
- [2] K. Sahl, N. D. Chatterjee, *Z. Kristallogr.*, **1977**, 146, 35
- [3] B.E. Warren, *Z. Kristallogr.*, **1930**, 74, 131.
- [4] Yu. A. Malinovskii, Z. V. Panina, *Kristallografiya*, **1996**, 41, 240.
- [5] J. D. C. McConnell, C.A. McCammon, R.J. Angel, F. Seifert, *Z. Kristallogr.*, **2000**, 215, 669.
- [6] C. L. Teske, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1985**, 531, 52.
- [7] R. Lauterbach, W. Schnick, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1999**, 625, 429
- [8] E. V. Antipov, A. V. Luzikova, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1993**, 619, 889.
- [9] A. M. Lejus, N. Pelletier–Allard, R. Pelletier, D. Vivien, *Opt. Mater.*, **1996**, 6, 129.
- [10] J. Rodriguez–Carvajal, Fullprof V.2.20, program for Rietveld, profile matching and integrated intensity refinement, Laboratoire Léon Brillouin, Saclay, **2002**.
- [11] S. J. Louisnathan, *Can. Mineral.*, **1971**, 10, 822.
- [12] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. B*, **1969**, 25, 925.
- [13] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. B*, **1970**, 26, 1046.
- [14] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A*, **1976**, 32, 751.
- [15] L. Vegard, H. Dale, *Z. Kristallogr.*, **1928**, 67, 148.
- [16] J. B. Jones, *Acta Crystallogr. B*, **1968**, 24, 355.
- [17] C. L. Teske, *Z. Naturforsch.*, **1980**, 35b, 672.
- [18] F. Seifert, M. Czank, B. Simons, W. Schmahl, *Phys. Chem. Miner.*, **1987**, 14, 26.
- [19] E. R. Myers, V. Heine, M. T. Dove, *Phys. Chem. Miner.*, **1998**, 25, 457.

Table 1: Compositional dependence of the lattice parameters a and c for the solid solutions $Ln_xCa_{2-x}Al[Al_{1+x}Si_{1-x}O_7]$, $Ln=La, Eu, Er$

x	La		Eu		Er	
	a [Å]	c [Å]	a [Å]	c [Å]	a [Å]	c [Å]
1.00(2)	7.8054(1)	5.1623(1)	7.7272(1)	5.0819(1)	7.6838(1)	5.0436(1)
0.88(2)	7.7865(1)	5.1503(1)	7.7235(1)	5.0806(1)	7.6801(1)	5.0413(1)
0.75(2)	7.7717(1)	5.1410(1)	7.7190(1)	5.0791(1)	7.6819(1)	5.0436(1)
0.63(2)	7.7558(1)	5.1280(1)	7.7152(1)	5.0780(1)	7.6856(1)	5.0474(1)
0.50(2)	7.7416(1)	5.1178(1)	7.7116(1)	5.0774(1)	7.6846(1)	5.0490(1)
0.38(2)	7.7270(1)	5.1042(1)	7.7060(1)	5.0744(1)	7.6842(1)	5.0520(1)
0.25(2)	7.7088(2)	5.0913(2)	7.7003(1)	5.0730(1)	7.6872(1)	5.0575(1)
0.13(2)	7.6994(2)	5.0789(1)	7.6936(1)	5.0689(1)	7.6867(1)	5.0622(1)
0.00(2)	7.6866(1)	5.0668(1)	7.6866(1)	5.0668(1)	7.6866(1)	5.0668(1)

Table 2: Relative changes of lattice parameters a , c in $Ln_xCa_{2-x}Al[Al_{1+x}Si_{1-x}O_7]$ as function of Ln ; "+" represents "positive", "-" represents "negative", "0" indicates no change

$Ln=$	La	Eu	Er
Relative change in a	+	+	-
Relative change in c	+	+	-
Deviation from Vegard's rule in a	-	+	0
Deviation from Vegard's rule in c	+	+	-
change in c/a	+	-	-
character of change in c/a	non-linear	linear	non-linear

Table 3: Fractional coordinates for atoms in $\text{La}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$

x		0.00(2)	0.13(2)	0.25(2)	0.38(2)	0.50(2)	0.63(2)	0.75(2)	0.88(2)	1.00(2)
M	x/a	0.3391(3)	0.3393(4)	0.3389(3)	0.3391(3)	0.3391(2)	0.3389(3)	0.3392(3)	0.3391(3)	0.3401(2)
	z/c	0.5129(4)	0.5112(6)	0.5120(9)	0.5099(6)	0.5112(7)	0.5091(8)	0.5084(9)	0.5076(7)	0.5083(8)
T ²	x/a	0.1439(4)	0.1451(7)	0.1435(6)	0.1465(7)	0.1452(5)	0.1426(7)	0.1443(7)	0.1428(8)	0.1433(7)
	z/c	0.9581(5)	0.9601(9)	0.961(1)	0.958(1)	0.961(1)	0.960(1)	0.963(2)	0.963(1)	0.963(2)
O ¹	z/c	0.173(2)	0.176(3)	0.178(4)	0.174(3)	0.180(3)	0.184(4)	0.188(5)	0.182(4)	0.182(5)
O ²	x/a	0.145(1)	0.141(2)	0.145(1)	0.142(1)	0.145(1)	0.141(2)	0.147(2)	0.144(2)	0.143(2)
	z/c	0.280(1)	0.281(2)	0.284(2)	0.289(2)	0.284(2)	0.291(2)	0.287(3)	0.291(2)	0.300(3)
O ³	x/a	0.090(1)	0.089(1)	0.089(1)	0.089(1)	0.090(1)	0.087(1)	0.090(1)	0.089(1)	0.091(2)
	y/b	0.162(1)	0.167(2)	0.162(1)	0.164(1)	0.161(1)	0.161(2)	0.161(2)	0.159(2)	0.159(2)
	z/c	0.808(1)	0.805(1)	0.807(1)	0.804(1)	0.807(2)	0.805(2)	0.810(2)	0.811(2)	0.807(2)
$B_{\text{ov}}/(\text{\AA}^2)$		2.41(5)	2.80(8)	2.41(7)	2.66(6)	1.76(5)	2.24(6)	2.19(6)	2.01(6)	1.56(5)

Table 4: Fractional coordinates for atoms in $\text{Eu}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$

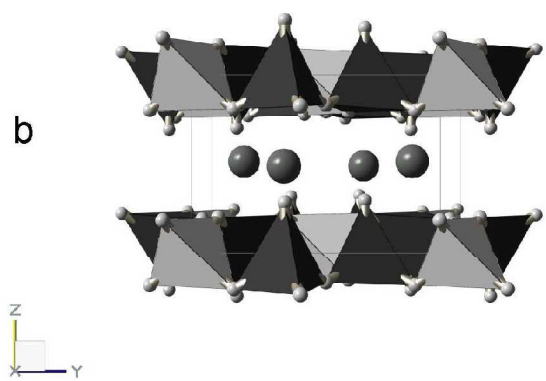
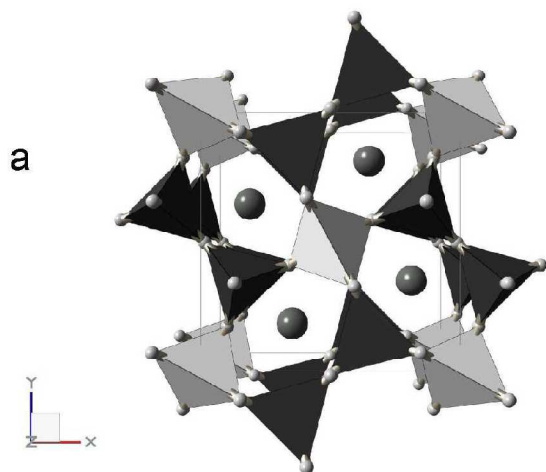
x		0.00(2)	0.13(2)	0.25(2)	0.38(2)	0.50(2)	0.63(2)	0.75(2)	0.88(2)	1.00(2)
M	x/a	0.3391(3)	0.3395(3)	0.3398(2)	0.3397(2)	0.3391(2)	0.3404(2)	0.3405(2)	0.3398(2)	0.3398(2)
	z/c	0.5129(4)	0.5119(4)	0.5121(5)	0.5131(5)	0.5116(5)	0.5117(7)	0.5109(7)	0.5106(7)	0.5104(6)
T ²	x/a	0.1439(4)	0.1442(5)	0.1441(4)	0.1447(7)	0.1433(5)	0.1450(6)	0.1442(6)	0.1456(7)	0.1451(5)
	z/c	0.9581(5)	0.9569(6)	0.9581(7)	0.9580(1)	0.958(1)	0.960(1)	0.961(1)	0.959(2)	0.960(1)
O ¹	z/c	0.173(2)	0.179(2)	0.182(2)	0.177(4)	0.179(3)	0.184(4)	0.184(4)	0.187(4)	0.188(4)
O ²	x/a	0.145(1)	0.143(1)	0.145(1)	0.143(2)	0.141(1)	0.141(1)	0.143(1)	0.142(2)	0.145(1)
	z/c	0.280(1)	0.282(1)	0.290(1)	0.296(2)	0.289(2)	0.296(2)	0.294(2)	0.299(2)	0.301(2)
O ³	x/a	0.090(1)	0.088(1)	0.088(1)	0.087(1)	0.090(1)	0.086(1)	0.089(1)	0.092(1)	0.093(1)
	y/b	0.162(1)	0.164(1)	0.163(1)	0.163(2)	0.164(1)	0.164(1)	0.164(1)	0.157(2)	0.156(1)
	z/c	0.808(1)	0.810(1)	0.807(1)	0.805(2)	0.807(1)	0.801(2)	0.806(2)	0.805(2)	0.806(2)
$B_{\text{ov}}/(\text{\AA}^2)$		2.41(5)	1.68(5)	2.05(5)	2.28(7)	1.78(5)	1.62(5)	2.05(5)	1.64(5)	1.59(4)

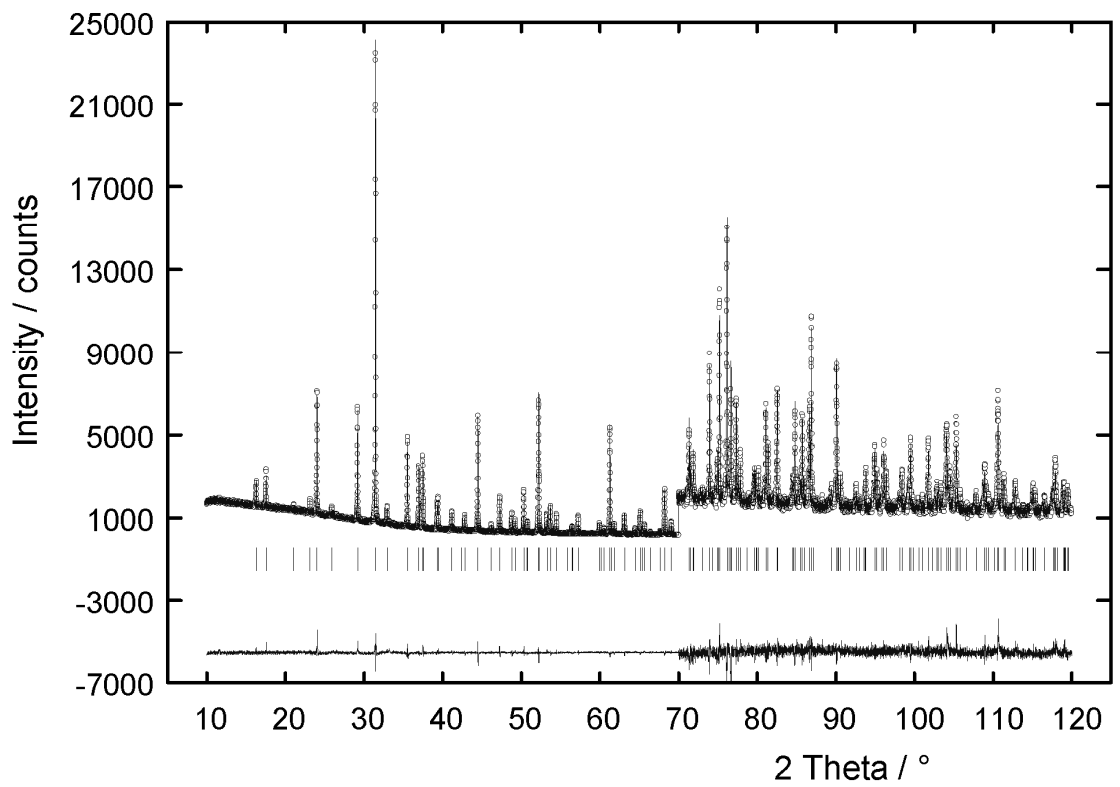
Table 5: Fractional coordinates for atoms in $\text{Er}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$

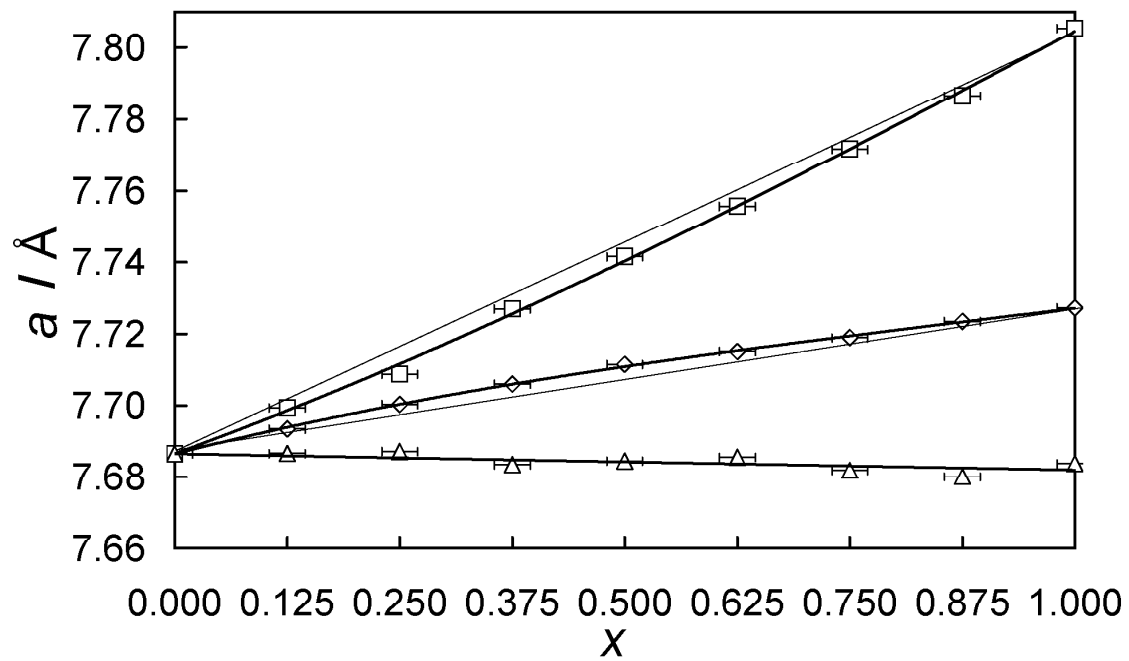
x		0.00(2)	0.13(2)	0.25(2)	0.38(2)	0.50(2)	0.63(2)	0.75(2)	0.88(2)	1.00(2)
M	x/a	0.3391(3)	0.3390(2)	0.3393(2)	0.3392(2)	0.3397(2)	0.3395(2)	0.3397(2)	0.3400(2)	0.3398(2)
	z/c	0.5129(4)	0.5133(3)	0.5143(4)	0.5140(3)	0.5150(4)	0.5143(3)	0.5152(4)	0.5153(4)	0.5152(4)
T ²	x/a	0.1439(4)	0.1439(3)	0.1431(4)	0.1442(4)	0.1439(4)	0.1437(7)	0.1458(7)	0.1465(7)	0.1446(5)
	z/c	0.9581(5)	0.9574(4)	0.9558(4)	0.9573(4)	0.9570(4)	0.9577(4)	0.960(1)	0.959(1)	0.959(1)
O ¹	z/c	0.173(2)	0.173(2)	0.175(2)	0.181(2)	0.183(3)	0.190(4)	0.179(4)	0.189(5)	0.187(3)
O ²	x/a	0.145(1)	0.144(1)	0.142(1)	0.144(1)	0.143(1)	0.145(2)	0.143(2)	0.141(2)	0.142(1)
	z/c	0.280(1)	0.285(1)	0.290(1)	0.289(1)	0.297(1)	0.291(2)	0.295(2)	0.300(2)	0.309(2)
O ³	x/a	0.090(1)	0.088(1)	0.090(1)	0.091(1)	0.090(1)	0.091(2)	0.094(2)	0.091(2)	0.090(1)
	y/b	0.162(1)	0.166(1)	0.163(1)	0.164(1)	0.161(1)	0.161(2)	0.156(2)	0.160(2)	0.160(1)
	z/c	0.808(1)	0.806(1)	0.807(1)	0.804(1)	0.803(1)	0.799(2)	0.806(2)	0.800(3)	0.797(1)
$B_{\text{ov}}(\text{\AA}^2)$		2.41(5)	1.87(3)	1.60(4)	1.94(4)	1.62(4)	3.13(6)	1.89(5)	2.04(5)	1.88(3)

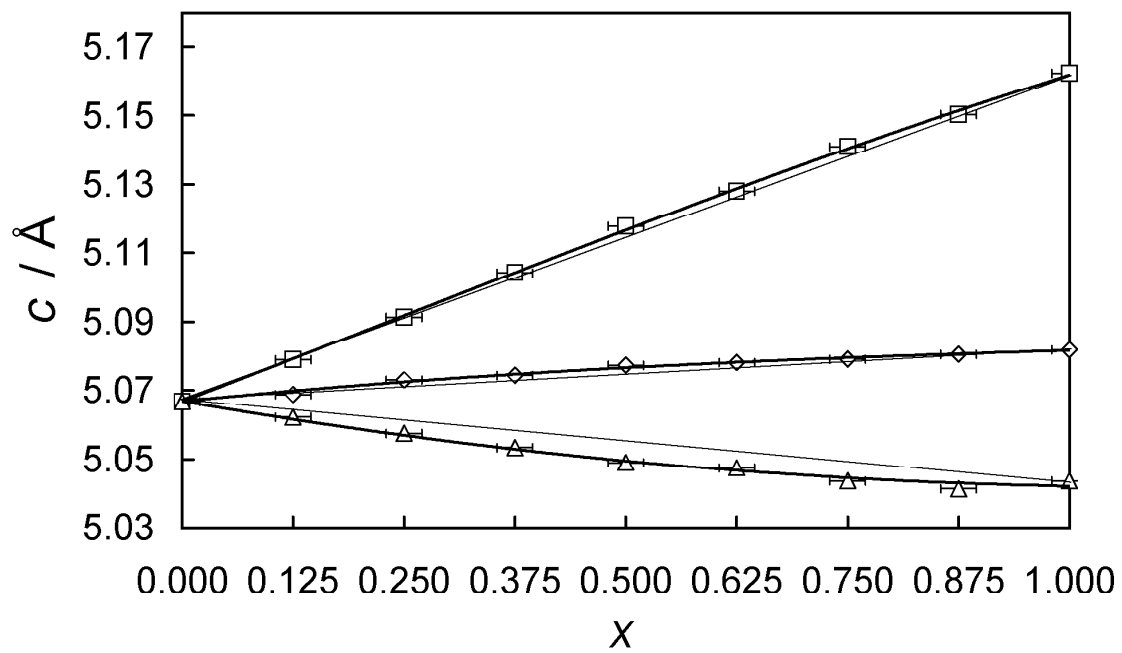
Table 6: Bond lengths $M—O$ in Å in $Ln_xCa_{2-x}Al[Al_{1+x}Si_{1-x}O_7]$ with $Ln=La, Eu, Er$, for $x=0$ and $x=1$. Bold numbers indicate the most significant changes

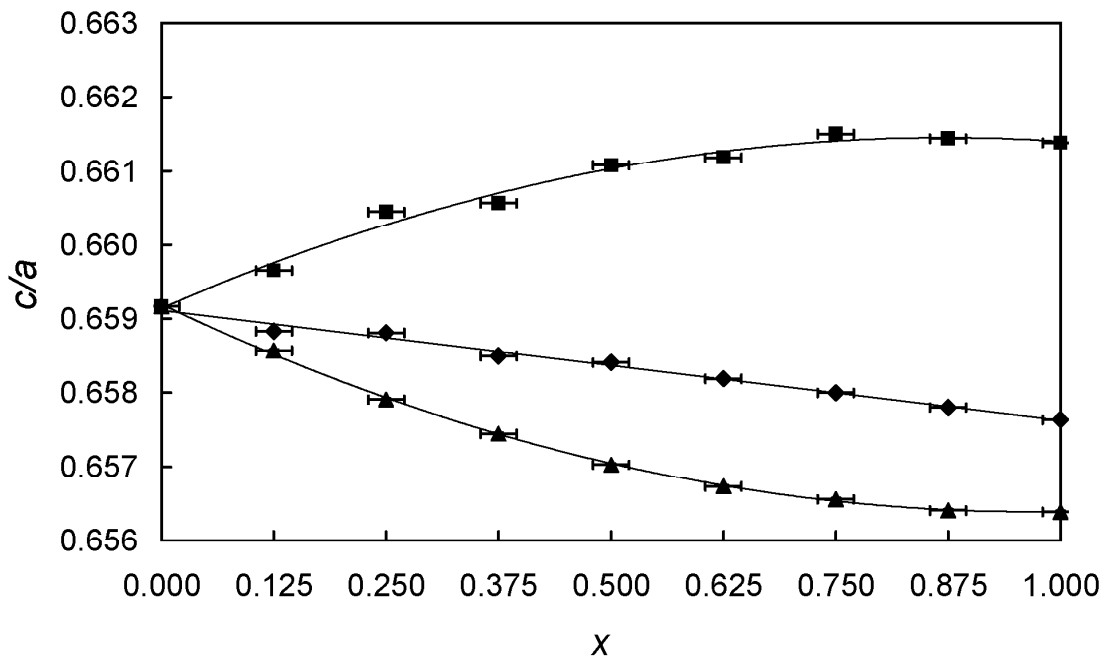
x	$Ln=$ 0	La 1	Eu 1	Er 1
$M—O^1$	2.45(2)	2.44(2)	2.40(2)	2.40(2)
$M—O^2$	2.42(2)	2.42(2)	2.38(2)	2.39(2)
$M—O^2$ (2X)	2.58(2)	2.57(2)	2.55(2)	2.49(2)
$M—O^3$ (2X)	2.43(2)	2.48(2)	2.43(2)	2.39(2)
$M—O^3$ (2X)	2.86(2)	2.91(2)	2.90(2)	2.84(2)











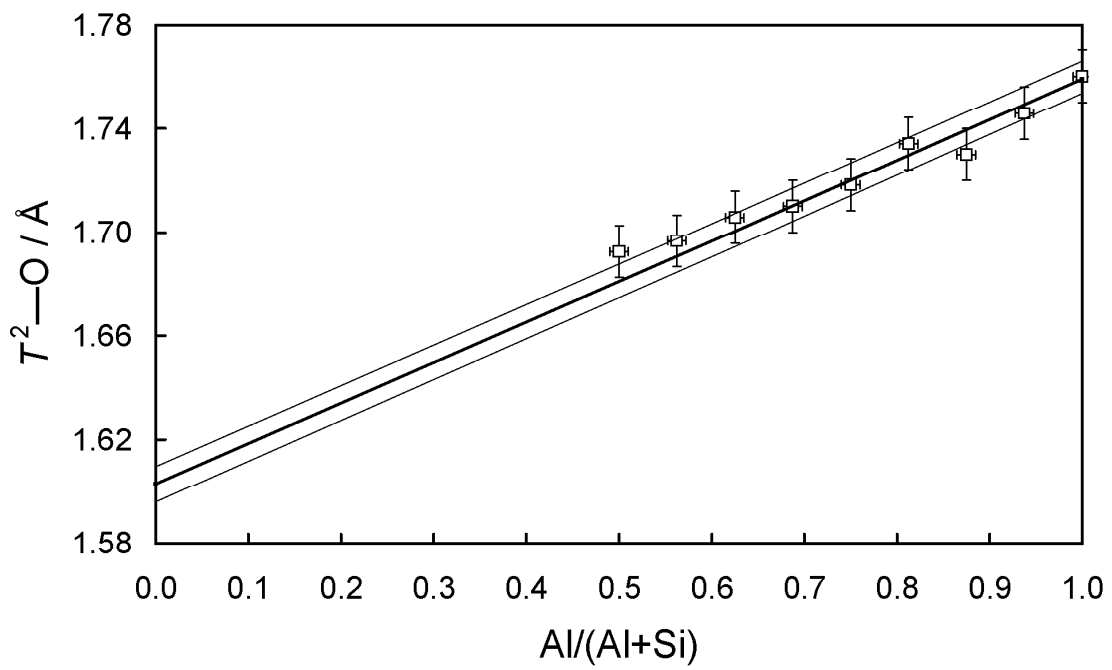


Figure captions

Fig. 1: Principal drawing of the melilite structure along the **c**-axis (a), and the **a**-axis (b). Small spheres are representing oxygen, large spheres *M*-ions, light grey tetrahedra are called T^1 , dark tetrahedra forming $[T_2O_7]$ -units are called T^2 .

Fig. 2: Plot of the Rietveld-refinement of $Er_{0.5}Ca_{1.5}Al[Al_{1.5}Si_{0.5}O_7]$. Circles represent measured intensity and the solid line stands for the calculated intensity. Vertical lines indicate the positions of the *Bragg*-reflections; below, the difference curve is shown. From 2θ 70° to 120° all intensities were scaled by the factor 10.

Fig.3: Relative change of the lattice parameter *a* of the solid solutions $Ln_xCa_{2-x}Al[Al_{1+x}Si_{1-x}O_7]$ with $Ln = La$ (squares), Eu (diamonds) and Er (triangles). Bold lines correspond to polynomial fits, while the thin lines represent a behaviour corresponding to *Vegard's* rule. The error bars of the relative changes are smaller than the symbols given.

Fig.4: Relative change of the lattice parameter *c* of the solid solutions $Ln_xCa_{2-x}Al[Al_{1+x}Si_{1-x}O_7]$ with $Ln = La$ (squares), Eu (diamonds) and Er (triangles). Bold lines correspond to polynomial fits, while the thin lines represent a behaviour corresponding to *Vegard's* rule. The error bars of the relative changes are smaller than the symbols given.

Fig.5: Change of the axis ratio *c/a* of the solid solutions $Ln_xCa_{2-x}Al[Al_{1+x}Si_{1-x}O_7]$ with $Ln = La$ (squares), Eu (diamonds), Er (triangles). The curves are polynomial fits to the data. The error bars of the *c/a*-ratio data are smaller than the symbols given.

Fig.6: Change of the average T^2 -O bond length as function of the molar fraction x_{Al} on the T^2 - site. The thick solid line represents the linear function for T -O bond lengths and thin lines represent the standard deviation, both given by Jones (1968)

Thermal expansion of gehlenite, $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$, and the related aluminates $\text{LnCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ with $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Sm}$

L. Peters^{1*}, K. Knorr¹, M. Knapp^{2,3}, W. Depmeier¹

¹ Institut für Geowissenschaften, Abt. Mineralogie/Kristallographie, Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstraße 40, D-24098 Kiel, Germany

² Institute for Materials Science, Darmstadt University of Technology, Petersenstraße 23, D-64287 Darmstadt, Germany

³ HASYLAB/DESY Notkestr. 85, D-22607 Hamburg, Germany

Received: 18 February 2005 / Accepted: 20 May 2005

Abstract The thermal expansion of gehlenite, $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$, (up to $T=830\text{ K}$), $\text{TbCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ (up to $T=1100\text{ K}$) and $\text{SmCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ (up to $T=1024\text{ K}$) has been determined. All compounds are of the melilite structure type with space group $P\bar{4}2_1m$. Thermal expansion data was obtained from *in situ* x-ray powder diffraction experiments in-house and at HASYLAB at the *Deutsches Elektronen Synchrotron (DESY)* in Hamburg (Germany). The thermal expansion coefficients for gehlenite were found to be:

$$\alpha_1 = 7.2(4) \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1} + 3.6(7) \cdot 10^{-9} \Delta T \cdot \text{K}^{-2} \text{ and}$$

$$\alpha_3 = 15.0(1) \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}. \text{ For } \text{TbCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7] \text{ the respective values are:}$$

$$\alpha_1 = 7.0(2) \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1} + 2.0(2) \cdot 10^{-9} \Delta T \cdot \text{K}^{-2} \text{ and}$$

$$\alpha_3 = 8.5(2) \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1} + 2.0(3) \cdot 10^{-9} \Delta T \cdot \text{K}^{-2}, \text{ and the}$$

thermal expansion coefficients for $\text{SmCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ are:

$$\alpha_1 = 6.9(2) \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1} + 1.7(2) \cdot 10^{-9} \Delta T \cdot \text{K}^{-2} \text{ and}$$

$$\alpha_3 = 9.344(5) \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}.$$

The expansion-mechanisms of the three compounds are explained in terms of structural trends obtained from Rietveld refinements of the crystal structures of the compounds against the powder diffraction patterns. No structural phase transitions have been observed. While gehlenite behaves like a 'proper' layer structure, the aluminates show increased framework structure behaviour. This is most probably explained by stronger coulombic interactions between the tetrahedral conformation and the layer-bridging cations due to the coupled substitution $(\text{Ca}^{2+} + \text{Si}^{4+}) - (\text{Ln}^{3+} + \text{Al}^{3+})$ in the melilite-type structure.

Key words Gehlenite – melilite – coupled substitution – thermal expansion

1 Introduction

1.1 The melilite-type structure

The general formula of melilite-type compounds is $M_2T^1[T_2^2X_7]$. The crystal structure of melilite was first described by Warren (1930). The aristotype has space group $P\bar{4}2_1m$, with M at Wyckoff-position $4e$ ($x, x+1/2, z$), T^1 at position $2a$ ($0, 0, 0$), T^2 at $4e$ ($x, x+1/2, z$), and X at the positions $2c$ ($1/2, 0, z$), $4e$ ($x, x+1/2, z$) and $8f$ (x, y, z) (e.g. Malinovskii and Panina, 1996). The unit cell contains $Z=2$ formula units. Certain compounds of the melilite-type show modulated structures (e.g. McConnell et al., 2000). Fig. 1 gives idealized drawings of the structure along the lattice vectors \mathbf{a}_1 and \mathbf{a}_3 .

A wide variety of work on compounds crystallizing in the melilite-type structure has been published so far. The atomic positions in this structure can be occupied by a large number of different ions (e.g. Teske, 1985). Sr, Ca, Ba, Eu, Ce, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Pb and Na have been found on the M -position, Cu, Cd, Fe, Mn, Zn, Co, Mg, Ga, Al, Be, Si, B and Ge may be accommodated on the T^1 -position and Si, Ge, Ga, B and Al on the T^2 -positions. Usually the X position is occupied by oxygen, but oxygen has been replaced by sulfur (Teske, 1980, 1985) or nitrogen (Lauterbach and Schnick, 1999) in some cases.

1.2 Rare-Earth elements in the melilite-type structure

Gehlenite, doped with Ln and having the composition $\text{Nd}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$ (with $x = 0.005$ and 0.02), was reported to have lasing properties (Lejus et al., 1996). Many of the $\text{LnCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ materials exhibit interesting optical effects, which, however, have not yet been studied in detail, e.g. the *alexandrite-effect* in $\text{NdCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ and $\text{HoCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$, or the fluorescence in $\text{EuCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ and $\text{TbCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$. Due to the lanthanides contraction, the lattice parameters of $\text{LnCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ show a general decreasing trend from $\text{LaCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ to $\text{ErCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$. Two possible discontinuities in the c/a axial ratio as a function of

* Corresponding author

Correspondence to: e-mail: lap@min.uni-kiel.de,
Tel. +49 431 880 2692, Fax +49 431 880 4457

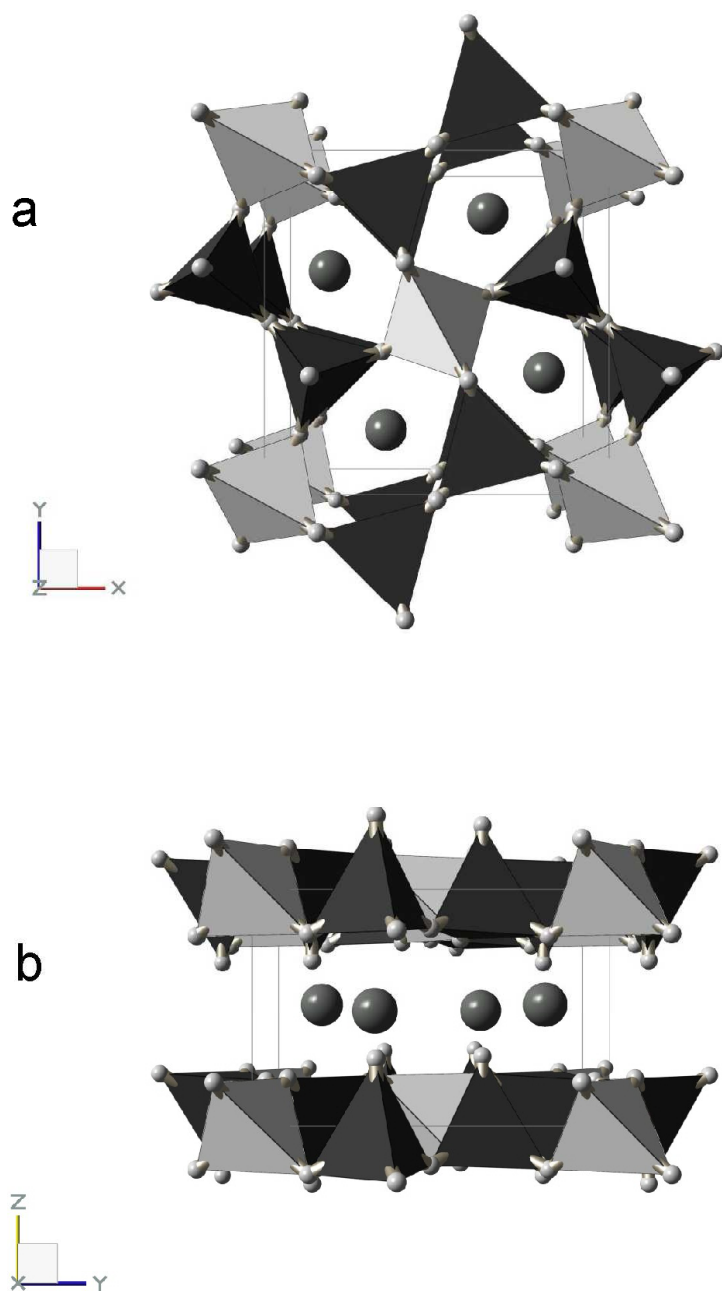


Fig. 1 Schematic view of the melilite structure along (a) the [001]-axis and (b) the [100]-axis. Small spheres represent oxygen, large spheres M -ions, light grey tetrahedra stand for T^1 -positions and dark tetrahedra forming $[T_2O_7]$ -units contain T^2 . Note the tetrahedral layers parallel (001).

the atomic number of Ln can be deduced from fig. 2, one between $NdCaAl[Al_2O_7]$ and $SmCaAl[Al_2O_7]$ and the other between $GdCaAl[Al_2O_7]$ and $TbCaAl[Al_2O_7]$. Isotypy of the $LnCaAl[Al_2O_7]$ compounds and gehlenite was shown by Durif and Forrat (1958). Note that in that work Ho^{3+} was the smallest of the Ln^{3+} to form a stable compound of the melilite-type structure. Since that time, this series has been extended to include Er^{3+} , while Tm^{3+} , Yb^{3+} and Lu^{3+} form YAG-like garnets under the synthesis conditions used.

As a first step towards understanding the complex behaviour of coupled substitutions, the structural effects which are caused by a substitution on the T^2 -position ($Si^{4+}-Al^{3+}$)

and on the M -position ($Ca^{2+}-Ln^{3+}$) of the melilite structure type may be studied. In this work, we attempt to interpret the thermal expansion and the underlying structural data obtained by *in situ* high-temperature x-ray powder diffraction experiments. A recent review on the thermal expansion in crystals was given by Küppers (2003). The motivation for our present work was to study whether the observed 'gaps' in the axial ratio (fig. 2) could be continuously 'filled' during the expansion process or whether a discontinuous behaviour, indicating a phase transition, could be observed. The $Ln = Sm$ and Tb compounds have been chosen due to the fact that

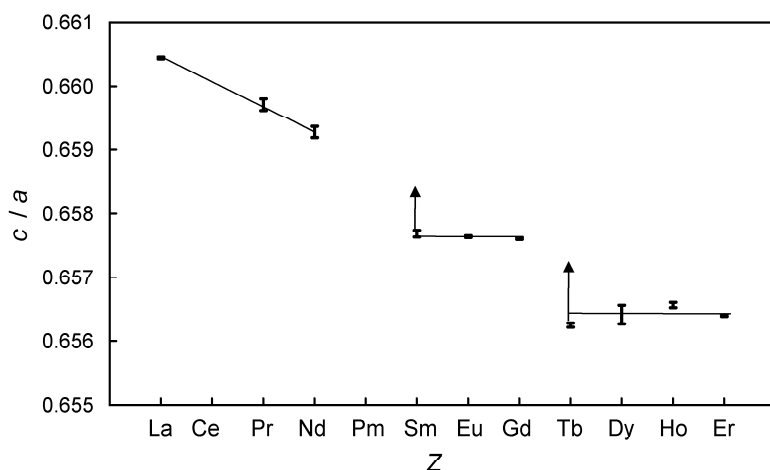


Fig. 2 Axial ratio c/a of $\text{LnCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ as a function of the atomic number, here represented by their chemical symbols. Lines are guides to the eye. Vertical arrows display the change of the axial ratio in our high-temperature experiments for the Sm- and Tb-bearing compounds, respectively.

both lie at the low ratio side of the respective discontinuity in fig. 2.

2 Experimental

The title compounds were prepared from CaCO_3 (*Alfa Aesar*, 99.95%), Ln_2O_3 (*Auer – Remy*, 99.9%), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (*Alfa Aesar*, 99.997%) and SiO_2 (*Caelo*, Aerosil®200). Stoichiometric mixtures were decarbonated by successive heating from 673 K to 1273 K for about 12 h. Afterwards, the samples were repeatedly tempered under normal atmospheric conditions at 1773 K for up to 700 h in platinum crucibles with repeated grinding of the products. The sintering at 1773 K was continued until the product was single-phased within the detection limit of x-ray diffraction. The phase content was checked with a conventional *Siemens D500* Bragg-Brentano diffractometer and a high-resolution *Bruker AXS D8* diffractometer.

The high-temperature diffraction experiments were performed in-house using a commercial (*Huber*) and a homemade U-shaped resistance furnace for the measurements on $\text{TbCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ and $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$, respectively. The temperature was measured by a Pt/PtRh10-thermocouple near the sample capillary (SiO_2 -glass). The thermocouple was calibrated using the NaCl thermal expansion data of Enck and Dommel (1965). Mo- $K\alpha$ radiation was used for the diffraction experiments with a *MAR2000* image-plate detector. Diffractograms of $\text{TbCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ and $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ were taken in steps of about $\Delta T = 25$ K. Above $T = 646$ K the step size was increased to about $\Delta T = 50$ K for $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$. The maximum temperatures were 1100 K and 830 K, respectively. The integration of the two-dimensional image-plate diffractometer data obtained in-house was performed using the program '*fit2D V 10.132*' (Hammersley/ ESRF, 2001). The high-temperature diffraction experiments with $\text{SmCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ were performed at the B2 powder diffractometer (*HASYLAB* at *DESY*, Hamburg (Germany), Knapp et al., 2004/1). Monochromatic synchrotron radiation of

wavelength $\lambda = 0.69835(5)$ Å was used for the diffraction experiments. The wavelength was refined via a standard least squares method from the angular position of 6 reflections of NIST SRM640b silicon. The diffracted radiation was recorded using the on-site readable image-plate OBI detector (Knapp et al., 2004/2). All diffractograms were measured against the monitored primary intensity. A *Stoe* capillary heating device was used for *in situ* diffraction experiments with temperature steps of about $\Delta T = 25$ K up to 1024 K. The temperature was measured by a Ni/CrNi-thermocouple near the sample capillary (SiO_2 -glass). The thermocouple was calibrated using the NaCl thermal expansion data of Pathak and Vasavada (1970). A temperature error of 1 % of the absolute temperature was estimated for all high-temperature experiments reported here.

The program 'Fullprof' (Rodriguez-Carvajal, 2002) was used for all Rietveld refinements.

3 Results and discussion

The gehlenite structure as reported by Malinovskii and Panina (1996) was used as starting model for the Rietveld refinements. For the aluminates, Ln was placed at the M -position and Si replaced by Al on the T^2 -position of the structure.

Figs. 3, 4 and 5 show the normalized lattice parameters of $\text{TbCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$, $\text{SmCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ and $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$, respectively, as a function of temperature.

For these tetragonal compounds, the tensor of thermal expansion consists only of the two independent components α_{11} and α_{33} . In the following, the components are referred to as α_i , representing the tensor components of the tensor in main-axes shape. The temperature dependence of the coefficients can be expressed as $\alpha_i = \beta_i + \gamma_i \Delta T$. The coefficients β_i and γ_i , and the refined lattice parameters $a_{i,0}$ at $T_0 = 273$ K in:

$$a_{i,T} = a_{i,0} [1 + (\beta_i + \gamma_i (T - T_0)) (T - T_0)] \quad (1)$$

were obtained from the lattice parameters as a function of temperature, using a standard least squares method and are

given in table 1. Within experimental resolution no significant differences in the thermal expansion of TbCaAl[Al₂O₇] and SmCaAl[Al₂O₇] can be detected. This points to a very similar expansion mechanism for both compounds. By way of contrast, gehlenite, Ca₂Al[AlSiO₇], clearly behaves differently.

Most importantly, there is significant anisotropy in the thermal expansion tensor components for Ca₂Al[AlSiO₇] ($\alpha_{33} \cong 2.0\alpha_{11}$). The anisotropy is much smaller for TbCaAl[Al₂O₇] and SmCaAl[Al₂O₇], with $\alpha_{33} \cong 1.2\alpha_{11}$. On the other hand, the thermal expansion along the $\langle 100 \rangle$ -directions is virtually equal for the three substances studied. This might be interpreted as an indication that there is no significant difference between alumosilicate-layers and pure aluminate-layers with respect to the thermal expansion along $\langle 100 \rangle$. In the [001]-direction the behaviour of gehlenite and the aluminates is clearly different. The axial ratio increases continuously, from 0.6603(1) to 0.6624(1) (about 0.3 %) in gehlenite, from 0.6577(1) to 0.6583(1) (0.09 %) in the Sm-bearing compound and from 0.6562(1) to 0.6571(1) (0.1 %) for the compound containing Tb. The changes for the latter two compounds are displayed in fig. 2 as vertical arrows. Note that the 'gaps' in the c/a -ratio of the LnCaAl[Al₂O₇] could not be completely closed, certainly because the necessary temperature was not reached in any of the high-temperature experiments. Nevertheless, no discontinuities, indicative of a possible phase transition, could be found in the behaviour of the c/a -ratio of all compounds studied.

The mechanisms of the structural expansion could be derived from the Rietveld refinements. Bond lengths and angles of all three compounds at room temperature and the corresponding maximum temperature are given in tables 2 and 3, respectively. Atomic coordinates and Rietveld statistics for all compounds at all temperatures are deposited as electronic supplementary material (<http://link.springer.de>). Rietveld statistics values for the refinements against the synchrotron data are typically of the order of $R_P = 7.5$, $R_{WP} = 9.5$, and $\chi^2 = 9.5$. For the image-plate data obtained in-house, these values are typically $R_P = 2.0$, $R_{WP} = 2.0$, and $\chi^2 = 0.1$. It is well known that χ^2 -values from image-plate data are systematically too low due to the weighting scheme, which does not account for proper counting statistics of multiply measured intensities. However, in a previous study (Chall et al., 1999) it could be shown that only the standard deviations of the final structural parameters are affected, rather than the parameters themselves. Hence, the e.s.d.s from the Rietveld refinements, corrected by the SCOR value (Berar's formular), were used. In the following, the expansion mechanisms are discussed for each of the coordination polyhedra in terms of bond length changes. For the tetrahedra, the variation of the intra-tetrahedral (O–T–O) and inter-tetrahedral (T–O–T) angles is also considered.

In the [T¹O₄³]-tetrahedron the length of the (T¹–O³)-bond increases (from 295 K to the maximum temperature) in each of the compounds. The length-changes for the aluminates are numerically not significant, but the tendency be-

comes obvious from the refined data. The intra-tetrahedral angles (O–T–O) remain ideal within the experimental error for the [T¹O₄³]-tetrahedra of all compounds. Note that the changes shown in tables 2 and 3 are usually larger for gehlenite, even for the smaller temperature range covered by the experiment, compared to the Ln-bearing compounds.

The mean (T²–O)-bond length (1.75(1) Å) does not change significantly for either aluminate. In gehlenite, the mean (T²–O)-bond length increases from 1.72(1) to 1.78(2) Å. While for the aluminates all (T²–O)-bonds stay constant in length, the [T²O₄]-tetrahedron grows significantly during the temperature increase in gehlenite and only the (T²–O²)-bond stays constant. This is probably due to the fact that O² is unique amongst the oxygens, because it is not involved in the formation of the tetrahedral layer. However, it is of great importance for the coordination polyhedron of M, where it is involved in three of the six 'short' (M–O)-bonds. A similar behaviour can be seen in the intra-tetrahedral angles of the [T²O₄]-tetrahedra forming the [T²₂O₇]-groups. No significant changes can be observed for the Tb-compound. In the Sm-bearing compound only those angles stay constant, which do not include the O² ion. The changes of the other angles tend to increase the distortion of the [T²O₄]-tetrahedron. This is a general trend for all observed angular changes. For gehlenite, the changes are most pronounced.

Similar results are obtained from the analysis of the temperature dependent behaviour of the inter-tetrahedral angles [T–O–T]. For the Tb-compound, no significant change can be observed. In the Sm-compound, the angle between the topologically different tetrahedral positions stays constant, while the inter-tetrahedral angle in the [T²₂O₇]-group increases. Again, in gehlenite, the changes are most pronounced. Both angles decrease with increasing temperature.

The marked difference between gehlenite and the two aluminates is probably due to the different compositions of the [T²O₄]-tetrahedra. While in the aluminates Al is the only tetrahedrally coordinated ion, half of the T²-positions in gehlenite are occupied by Si. This 1:1 occupancy might explain the larger distortion of this polyhedron with temperature, because Al and Si can be expected to react differently on changes in temperature, which correlates directly with the differences in the corresponding (T–O)-bond lengths. This idea is further supported by the observation that the T¹-coordination polyhedron behaves virtually identically in all three structures. This tetrahedron is centered by Al in all three cases. However, this reasoning does not explain the differences between the aluminates.

The (M–O)-bond lengths in gehlenite do not change significantly over the whole temperature range. In contrast to this, the bond lengths in the [M–O⁽⁶⁺²⁾]-coordination polyhedron change upon heating in both aluminates. In the Sm-bearing aluminate, the two 'weak' and the two short (M–O³)-bonds stay constant, whereas the remaining (M–O)-bond lengths increase. In the Tb-compound all (M–O)-bond lengths increase with increasing temperature. As the changes are small, the corresponding data should be considered to express a trend, rather than a statistically confirmed fact. It be-

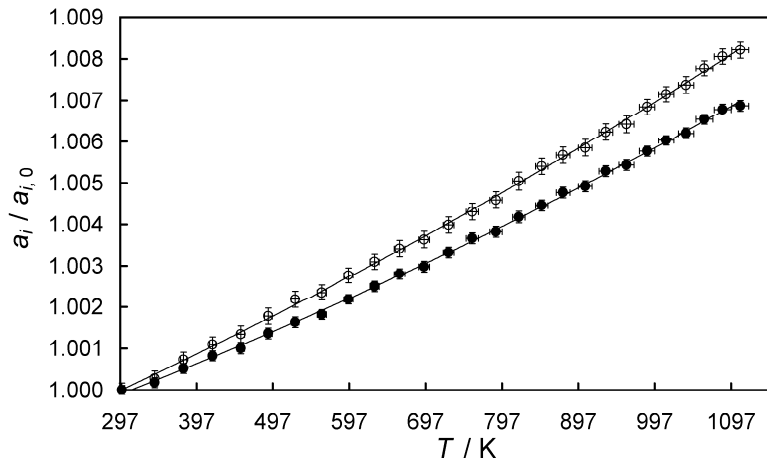


Fig. 3 Temperature dependence of the normalized lattice parameters $a_1/a_{1,0}$ (filled symbols) and $a_3/a_{3,0}$ (empty symbols) of $\text{TbCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$.

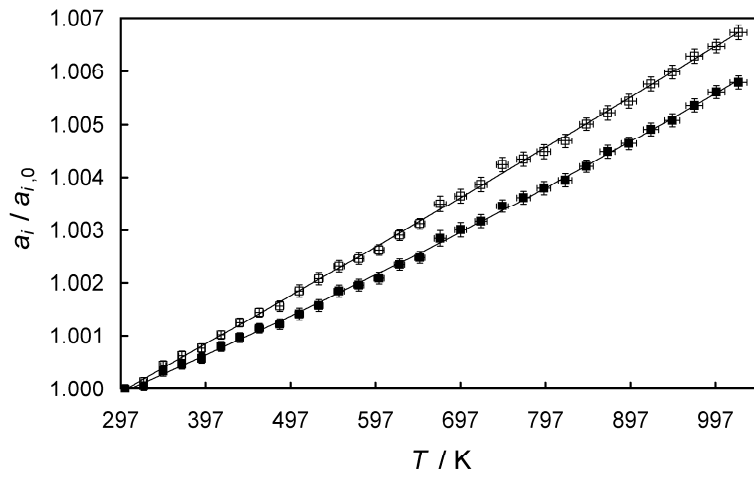


Fig. 4 Temperature dependence of the normalized lattice parameters $a_1/a_{1,0}$ (filled symbols) and $a_3/a_{3,0}$ (empty symbols) of $\text{SmCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$.

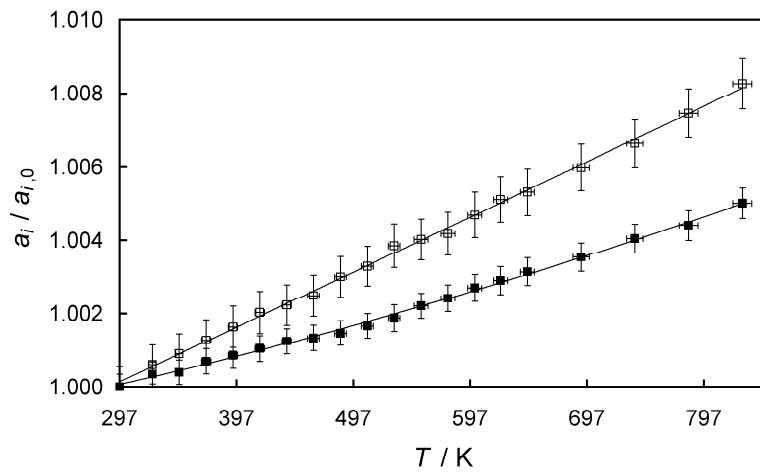


Fig. 5 Temperature dependence of the normalized lattice parameters $a_1/a_{1,0}$ (filled symbols) and $a_3/a_{3,0}$ (empty symbols) of $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$.

Table 1 Refined lattice parameters $a_{i,0}$ at $T_0 = 273$ K, and thermal expansion coefficients β_i and γ_i for the compounds TbCaAl[Al₂O₇], SmCaAl[Al₂O₇] and Ca₂Al[AlSiO₇].

i	TbCaAl[Al ₂ O ₇]		SmCaAl[Al ₂ O ₇]		Ca ₂ Al[AlSiO ₇]	
	1	3	1	3	1	3
$a_{i,0} \cdot \text{\AA}^{-1}$	7.7086(3)	5.0588(2)	7.7391(2)	5.0895(2)	7.6774(4)	5.0686(2)
$\beta_i \cdot 10^6 \cdot \text{K}$	7.0(2)	8.5(2)	6.9(2)	9.344(5)	7.2(4)	15.0(1)
$\gamma_i \cdot 10^9 \cdot \text{K}^2$	2.0(2)	2.0(3)	1.7(2)	0	3.6(7)	0

Table 2 Bond lengths (\AA) of Ca₂Al[AlSiO₇], TbCaAl[Al₂O₇] and SmCaAl[Al₂O₇] at room temperature and the corresponding maximum temperature (K). Bold numbers indicate changes with respect to increasing temperature which are statistically significant and/or considered relevant and therefore discussed in the text.

T (K)	Ca ₂ Al[AlSiO ₇]		TbCaAl[Al ₂ O ₇]		SmCaAl[Al ₂ O ₇]	
	295	830	295	1100	295	1024
$T^1\text{-O}^3$ (4 \times)	1.77(2)	1.82(2)	1.77(1)	1.79(1)	1.72(2)	1.76(2)
$T^2\text{-O}^3$ (2 \times)	1.65(1)	1.73(2)	1.73(1)	1.73(1)	1.74(2)	1.74(2)
$T^2\text{-O}^1$	1.75(2)	1.87(2)	1.78(1)	1.78(1)	1.77(2)	1.77(2)
$T^2\text{-O}^2$	1.81(2)	1.81(2)	1.73(1)	1.73(1)	1.75(3)	1.73(3)
$M\text{-O}^1$	2.30(2)	2.30(2)	2.36(1)	2.41(1)	2.36(1)	2.45(2)
$M\text{-O}^2$	2.33(2)	2.33(2)	2.41(1)	2.44(1)	2.41(1)	2.45(1)
$M\text{-O}^3$ (2 \times)	2.45(2)	2.45(2)	2.42(1)	2.45(1)	2.48(1)	2.48(1)
$M\text{-O}^2$ (2 \times)	2.53(2)	2.53(2)	2.50(1)	2.53(1)	2.50(1)	2.53(1)
$M\text{-O}^3$ (2 \times)	2.80(2)	2.80(2)	2.83(1)	2.86(1)	2.86(2)	2.86(2)

Table 3 Bond angles ($^\circ$) of Ca₂Al[AlSiO₇], TbCaAl[Al₂O₇] and SmCaAl[Al₂O₇] at room temperature and the corresponding maximum temperature (K). Bold numbers indicate changes with respect to increasing temperature which are statistically significant and/or considered relevant and therefore discussed in the text.

T (K)	Ca ₂ Al[AlSiO ₇]		TbCaAl[Al ₂ O ₇]		SmCaAl[Al ₂ O ₇]	
	295	830	295	1100	295	1024
$\text{O}^3\text{-}T^1\text{-O}^3$ (6 \times)	109(1)	109(1)	109(1)	109(1)	109(1)	109(1)
$\text{O}^2\text{-}T^2\text{-O}^3$ (2 \times)	116(1)	120(1)	119(1)	119(1)	116(1)	120(1)
$\text{O}^3\text{-}T^2\text{-O}^1$ (2 \times)	100(1)	94(1)	100(1)	100(1)	101(1)	101(1)
$\text{O}^3\text{-}T^2\text{-O}^3$	103(1)	97(1)	101(1)	101(1)	105(1)	105(1)
$\text{O}^1\text{-}T^2\text{-O}^2$	118(1)	125(2)	115(1)	115(1)	114(1)	110(1)
$T^1\text{-O}^3\text{-}T^2$	119(1)	114(1)	115(1)	115(1)	118(2)	118(2)
$T^2\text{-O}^2\text{-}T^2$	125(1)	117(1)	127(1)	127(1)	129(3)	135(3)

comes visible only in a series of refinements. It should also be mentioned that we cannot exclude that small changes occur even in those distances and angles which are described as 'constant'. Consequently, possible secondary mechanisms or interactions could have remained undetected in this study.

4 Conclusions

The quite different anisotropy of the unit cell expansions of gehlenite and the Ln -substituted aluminates studied here can be rationalized as follows: The higher positive charge of Ln^{3+} with respect to Ca^{2+} and the increased formal negative charge of the $[T^2O_4]$ -tetrahedra in the $[T^2_2O_7]$ -groups in $LnCaAl[Al_2O_7]$, compared with gehlenite, result in stronger coulombic interactions between the M -cations

and the $[T^2_2O_7]$ -groups in the aluminates. Consequently, the aluminates have a more three-dimensional character than is found in gehlenite, which behaves more like a 'proper' layer-compound.

In addition to these electrostatically induced 'global' changes, which take effect on a long range scale, 'local' changes were observed. The analysis of the structural data demonstrates that polyhedra will distort strongly, if they comprise two different species of cations. The differences in the behaviour of the inter-tetrahedral angles might be interpreted as geometrical adaptation of the tetrahedral layers to the changes in the polyhedra.

Acknowledgements We wish to thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for financial support (De 412/27-1, 2), S. Bass

and E. Kirchof for their help with some of the syntheses and the workshop staff for the construction of the furnace. Additionally, we wish to thank the *HASYLAB / DESY* for providing beam time at the B2 diffractometer (grant II-04-033). Critical comments by Dr. Martin Ryan and an anonymous reviewer helped to improve the manuscript and are gratefully acknowledged.

References

- Chall M, Knorr K, Ehm L, Depmeier W (1999) Estimating intensity errors of powder diffraction from area detectors. *High Pressure Research* 17:315-323
- Durif A, Forrat F (1958) Gallates et aluminates isomorphes de la géhlénite. *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* 81:107-109
- Enck FD, Dommel JG (1965) Behaviour of thermal expansion of NaCl at elevated temperatures. *J. Appl. Phys.* 36:389-394
- Hammersley AP /ESRF (1987-2001) fit2D, program for the analysis of twodimensional powder diffraction data
- Knapp M, Joco V, Baehz C, Brecht HH, Berghaeuser A, Ehrenberg H, von Seggern H, Fuess H (2004/2) Position-Sensitive Detector System OBI for High Resolution X-Ray Powder Diffraction using on-site readable Image Plates. *Nucl. Instrum. Meth.* A521:565-570.
- Knapp M, Baehz C, Ehrenberg H, Fuess H (2004/1) The synchrotron powder diffractometer at beamline B2 at HASY-LAB / DESY: status and capabilities. *J. Synchrotron Rad.* 11:328-334.
- Küppers H (2003) Thermal expansion. In: *International Tables for Crystallography, Vol. D*, ed. A. Authier, Dordrecht, Boston, London, Kluwer. pp 99-104
- Lauterbach R, Schnick W (1999) $\text{Sm}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ und $\text{Ln}_2\text{Si}_{2.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{3.5}\text{N}_{3.5}$ ($\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd, Sm, Gd}$) – neuer synthetischer Zugang zu N-haltigen Melilith-Phasen und deren Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625:429
- Lejus AM, Pelletier-Allard N, Pelletier R, Vivien D (1996) Site selective spectroscopy of Nd ions in gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), a new laser material. *Opt. Mater.* 6:129-137
- Malinovskii YuA, Panina ZV (1996) X-ray study of chromium- and boron-doped synthetic $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al Si})\text{O}_7$ gehlenites. *Kristallografiya* 41:240-247
- McConnell JDC, McCammon CA, Angel RJ, Seifert F (2000) The nature of the incommensurate structure in Åkermanit, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, and the character of its transformation from the normal structure. *Z. Kristallogr.* 215:669-677
- Pathak PD, Vasavada NG (1970) Thermal expansion of NaCl, KCl and CsBr by X-ray diffraction and the law of corresponding states. *Acta Cryst.* A26:655-658.
- Rodriguez-Carvajal J (2002) Fullprof V.2.20, program for Rietveld, profile matching and integrated intensity refinement, Laboratoire Léon Brillouin, Saclay
- Teske CL (1985) Über Oxidsulfide mit Åkermanitstruktur $\text{CaLaGa}_3\text{S}_6\text{O}$, $\text{SrLaGa}_3\text{S}_6\text{O}$, $\text{La}_2\text{ZnGa}_2\text{S}_6\text{O}$ und $\text{Sr}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6\text{O}$. *Z. anorg. allg. Chem.* 531:52-60
- Teske CL (1980) $\text{Ba}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6\text{O}$: Ein neues Oxidsulfid mit Tetraedergerüststruktur. *Z. Naturforsch.* 35b:672-675
- Warren BE (1930) The structure of melilite, $(\text{Ca,Na})_2(\text{Mg,Al})_1(\text{Si, Al})_2\text{O}_7$. *Z. Kristallogr.* 74:131-138

Structural variations in the solid solution series of sodalite-type bicchulite,



Dipl.-Min. Lars Peters: Institut für Geowissenschaften, Abt. Mineralogie/Kristallographie,
Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstraße, 40, 24098 , Germany

Tel: +49-431-8802692, Fax: +49-431-8804457, E-Mail: lap@min.uni-kiel.de

PD Dr. Karsten Knorr: Institut für Geowissenschaften, Abt. Mineralogie/Kristallographie,
Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstraße, 40, 24098 , Germany

Tel: +49-431-8802226, Fax: +49-431-8804457, E-Mail: kk@min.uni-kiel.de

Prof. Wulf Depmeier: Institut für Geowissenschaften, Abt. Mineralogie/Kristallographie,
Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstraße, 40, 24098 , Germany

Tel: +49-431-8802839, Fax: +49-431-8804457, E-Mail: wd@min.uni-kiel.de

Keywords: Sodalite – bicchulite – Loewenstein’s rule – Aluminium-avoidance-rule

Schlagworte: Sodalith – Bicchulith – Löwensteins Regel

MS-ID:

lap@min.uni-kiel.de

July 28, 2005

Heft: / ()

Abstract

The mineral bicchulite, $\text{Ca}_8[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}](\text{OH})_8$, has sodalite-(SOD)-type structure. It is one of the few minerals contradicting Loewenstein's rule, as it bears twice as much Al as Si at the only topological tetrahedrally coordinated position, with both species being statistically distributed. Here, we report on the structural features of the solid solution series $|\text{Ca}_8(\text{OH})_8|[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -**SOD** – $|\text{Ca}_4\text{Eu}_4(\text{OH})_8|[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]$ -**SOD**. In this series, Loewenstein's rule is systematically and continuously violated. The observed structural variations mainly reflect higher Coulomb-interactions between the cage-cations and the sodalite framework with increasing (Al + Eu)-content.

1 Introduction

As Loewenstein (1954) stated, 'one of the most important features of the modern theory of silicates is the double rôle of aluminium, which can substitute for silicon in tetrahedra'. Loewenstein based his rule, which is also known as aluminium-avoidance rule, on the observation that 'in all known cases the maximum substitution is 50%' which let him demand that 'no two aluminium ions can occupy the centers of tetrahedra linked by one oxygen'. While the rule could be confirmed to be obeyed in the majority of cases, counterexamples are known, e.g. the rare mineral bicchulite, $|\text{Ca}_8(\text{OH})_8|[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -**SOD**, which is of sodalite-type structure (Sahl and Chatterjee, 1977; Sahl, 1980; Dann, Mead and Weller, 1996; Winkler, Milman and Pickard, 2004), or rare-earth-bearing melilite-type compounds (Peters, Knorr and Depmeier, 2005). In this contribution, we report on the structural variations in the $|\text{Ca}_8(\text{OH})_8|[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -**SOD** – $|\text{Ca}_4\text{Eu}_4(\text{OH})_8|[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]$ -**SOD** solid-solution series, which systematically and continuously breaks Loewenstein's 'aluminium-avoidance rule'. A short description of the sodalite-type structure is given in section one. In section two, the relevant experimental methods are described. The structural features of the solid solution series are reported in section three.

1.1 The sodalite-type structure

The simplest general formula of sodalite-type compounds is $\text{M}_8[\text{T}_{12}\text{O}_{24}]\text{X}_2$. According to the *IUPAC*-recommendation

for the nomenclature of microporous materials (McCusker, Liebau and Engelhardt, 2001), **M** and **X** denote cations and anions, respectively, inside the sodalite β -cages and **T** the tetrahedrally coordinated cations of the SOD-framework. The structure of the mineral sodalite, $|\text{Na}_8\text{Cl}_2|[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$ -**SOD**, was first described by Pauling (1930) and refined later by Löns and Schulz (1967). Many symmetries occur in the sodalite family (Depmeier, 1984, 1992). The aristotype of the sodalite topology has space group $Im\bar{3}m$ with **M** at the Wyckoff-position $8c$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), **T** at $12d$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0$), **O** at $24h$ ($x, x, \frac{1}{2}$) and **X** at $2a$ ($0, 0, 0$). The mineral bicchulite is of SOD-type structure (Sahl and Chatterjee, 1977; Sahl, 1980), possessing a 'partially collapsed' framework and thus having space group $I\bar{4}3m$. In bicchulite, the **M**-position is occupied by Ca^{2+} and the **T**-site by Al^{3+} and Si^{4+} in the ratio of 2:1. Instead of two **X**-ions, bicchulite contains eight (OH)-groups per unit cell. In this compound, Ca occupies position $8c$ (x, x, x), Si and Al are at $12d$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0$), O at $24g$ (x, x, z) and O(H) at $8c$ (x, x, x). It is still a matter of debate, whether the protons are located at position $8c$ (x, x, x) (Sahl, 1980; Winkler, Milman and Pickard, 2004) or rather at $24g$ (x, x, z) with occupancy 0.333 (Dann, Mead and Weller, 1996). Al/Si- order/disorder has recently been studied by Winkler, Milman and Pickard (2004). A high-temperature study on $|\text{Ca}_8(\text{OH})_8|[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -**SOD** and the solid solution member $|\text{Ca}_6\text{Eu}_2(\text{OH})_8|[\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -**SOD** has recently been published (Peters, Knorr, Katzke, Knapp and Depmeier, 2005).

2 Experimental

The synthesis of bicchulite was described in detail by Gupta and Chatterjee (1978). The SOD-type compounds were synthesized hydrothermally from the corresponding melilite-type compounds ($\text{Eu}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$, with $\Delta x = 0.125$) at $p = 0.1$ GPa and $T = 810$ K ($x < 0.5$) and 910 K ($0.5 \leq x \leq 1$). The samples were ground and filled into Au-tubes, which were closed by arc-welding after adding about $100 \mu\text{l}$ of demineralized water. The hydrothermal treatment lasted for up to 1000 h. A high-resolution *Bruker – AXS D8*-diffractometer was used for the phase analysis. The diffractometer is operated in parallel-beam geometry, having a parabolic multilayer-optics and an asymmetrically cut monochromator as primary optics. $\text{Cu-}K_{\alpha_1}$ -radiation was used. The detector was a *Braun* position-sensitive detector (PSD) operated with a step width of $\Delta 2\theta = 0.0085^\circ$. The compositions of the compounds were determined using a *Jeol JXA 8900 RL* electron microprobe. For each composition, 10 to 15 microanalyses were performed. Corundum (cm657s_20kV), Ln-phosphates (LnPO4_20kV) and wollastonite (wolMAC_20kV) were used as standards for the microanalyses.

3 Results and discussion

The bicchulite structure reported by Dann, Mead and Weller (1996) was used as starting model for the Rietveld-refinements. For the Eu-bearing compounds, Eu^{3+} and Ca^{2+}

were positioned on the **M**-position, assuming statistical distribution. Si^{4+} and Al^{3+} were positioned on the **T**-site of the structure, again assuming statistical distribution, as reported for bicchulite (Sahl, 1980). No indications for deviations from space group $I\bar{4}3m$, nor for deviations from a statistical distribution of Eu and Ca at the **M**-site for the Eu-bearing compounds were detected in the powder patterns for any of the compounds. The protons were ignored in all Rietveld-refinements, justified by their low scattering power for x-rays. In the samples with $x = 0.000, 0.125, 0.250$ and 0.375 , remnants of the melilite-type educts persisted. For these samples, the structural model for the melilite type compound was included as a second phase in the Rietveld-refinement. Quantitative phase analysis yielded 5(2)% of the corresponding melilite-type compound in the samples. In the samples with $x = 0.750, 0.875$ and 1.000 , extra lines in the powder patterns could be assigned to belong to the orthorhombic perovskite-type EuAlO_3 (Geller and Bala, 1956). The structural model was included in the Rietveld-refinements. The quantitative phase analyses yielded significantly less than 5% EuAlO_3 . The microprobe analyses confirmed that the composition of the samples was within a few % of the nominal composition. It is believed that the deviations are mainly related to experimental challenges with the microprobe-analysis, e.g. the unfavourable grain shape and the porosity of the samples.

The lattice parameter of $[\text{Ca}_8(\text{OH})_8][\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -SOD ($8.8260(1) \text{ \AA}$) is in good agreement with the value reported by Sahl (1980) ($a = 8.825(1) \text{ \AA}$). The lattice parameter of the solid solution series depends linearly on the composition, fol-

lowing *Vegard's rule* (Vegard and Dale, 1928), as is shown in Fig. 1.

In the following, the structural variations in the solid solution series with respect to composition are discussed in terms of bond length- and angular-changes.

Not surprisingly, the increasing Al-content is reflected in the **T**–**O** bond length. It increases linearly from 1.71(1) Å in $|\text{Ca}_8(\text{OH})_8|[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -**SOD** to 1.75(1) Å in the aluminate sodalite $|\text{Ca}_4\text{Eu}_4(\text{OH})_8|[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]$ -**SOD**, as shown in Fig. 2. This graph also shows good accordance with the first order polynomial of Jones (1968), which describes the dependence of the mean tetrahedral **T**–**O** bond length in aluminosilicates on the Al-content. Note, that this polynomial was derived from framework structures only and only in the compositional range allowed by Loewenstein's rule. By extrapolation, Jones derived a value of 1.759(6) Å for the pure Al–**O** bond, in full agreement with our results.

The **T**–**T** distance increases linearly from 3.119(2) Å in $|\text{Ca}_8(\text{OH})_8|[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -**SOD** to 3.143(2) Å in $|\text{Ca}_4\text{Eu}_4(\text{OH})_8|[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]$ -**SOD**. Since the **T**-atoms are at the special position $12d$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0$), the variation of the **T**–**T** distance is directly related to the variation of the lattice parameters of the title compounds.

While the intratetrahedra **O**–**T**–**O**-angles stay virtually equal for all studied compounds ($4 \times 108.5(5)^\circ$, $2 \times 111.5(5)^\circ$), the intertetrahedra **T**–**O**–**T**-angle decreases linearly from $131.0(5)^\circ$ in $|\text{Ca}_8(\text{OH})_8|[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -**SOD** to $127.5(5)^\circ$ in $|\text{Ca}_4\text{Eu}_4(\text{OH})_8|[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]$ -**SOD**, as can be seen in Fig.3a. This is accompanied by an increasing 'collapse'

of the sodalite- β -cage, which is described via the so-called 'tilt-angle' φ . The variation of $\cos(\varphi)$ in dependence on the composition is shown in Fig. 3b. Both quantities show a linear dependence on the composition.

Significant changes also are observed in the $[\mathbf{M}\text{--O}_6]$ -coordination polyhedron. See Fig. 4a and b for the variation of the **M**–**O**-bond lengths and **O**–**M**–**O**-angles, respectively. While the distance between the 3 coordinating oxygens of the framework and the **M**-cations decreases linearly with composition, the **M**–**O**(**H**)-distance increases linearly. At $x=0.875$ all **M**–**O**-distances are of virtually the same length. This may be taken as an indication that the increasing Eu^{3+} -content is reflected in a more regular coordination sphere of **M**. The distance between the **O**(**H**)-groups and the framework oxygens hereby remains virtually unaffected by the substitution. This behaviour leads to a stronger angular distortion of the $[\mathbf{M}\text{--O}_6]$ -polyhedron. The **O**(**H**)–**M**–**O**(**H**)-angle decreases linearly with composition. By way of contrast, the **O**–**M**–**O**-angle increases linearly. The **O**(**H**)–**M**–**O**-angles remain virtually constant. This behaviour lends support to the idea that from $|\text{Ca}_8(\text{OH})_8|[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -**SOD** to $|\text{Ca}_4\text{Eu}_4(\text{OH})_8|[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]$ -**SOD**, the **M** cations move towards the six rings of the sodalite β -cages due to the increasing Eu^{3+} -content.

The structural trends observed in the solid solution series $|\text{Ca}_8(\text{OH})_8|[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -**SOD** – $|\text{Ca}_4\text{Eu}_4(\text{OH})_8|[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]$ -**SOD** can be interpreted as an indication that the coulombic interactions between the sodalite-framework and the cage cations **M** increase due to the coupled substitution of

(Al³⁺+Eu³⁺) for (Si⁴⁺+Ca²⁺). The increasing T–O bond length is accompanied by an increasing 'collapse' of the framework, thus meeting the coordinational and charge balance needs of the cage-cations **M**. The influence of this stronger Coulomb-interaction between the SOD-framework and the cage-cations on the thermal expansion behaviour is reported elsewhere (Peters, Knorr, Katzke, Knapp and Depmeier, 2005).

Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for financial support (DE 412/27-1, 2).

4 Conclusions

The solid solution series |Ca₈(OH)₈|[Al₈Si₄O₂₄]-**SOD** – |Ca₄Eu₄(OH)₈|[Al₁₂O₂₄]-**SOD** has been successfully synthesized. Except the aluminate sodalite end-member, all other compounds contradict Loewenstein's rule. We have shown that the systematic and continuous violation of the rule is possible in aluminosilicate framework structures, thus we recommend to rather treat the aluminium-avoidance rule as a rule than as a law. The coupled substitution of (Al³⁺+Eu³⁺) for (Si⁴⁺+Ca²⁺) mainly leads to increasing Coulomb-interactions between the sodalite framework and the cage-cations, which is reflected in the increasing 'collapse' of the sodalite β-cages and the increasingly regular coordination sphere of the **M**-cations.

Acknowledgements: The authors wish to thank S. Bass and E. Kirchoff for their help with some of the syntheses, L. Cemič and his group for the allowance to use their equipment for hydrothermal synthesis and P. Appel and B. Mader for their help with the microprobe analyses. We thank the

References

- Dann, S.E.; Mead, P.J.; Weller, M.T.: Löwenstein's rule extended to an aluminium rich framework. The structure of bicchulite, $\text{Ca}_8[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}](\text{OH})_8$, by MASNMR and neutron diffraction. *Inorg. Chem.* **35** (1996) 1427-1428.
- Depmeier, W.: Tetragonal tetrahedra distortions in cubic sodalite frameworks. *Acta Cryst.* **B40** (1984) 185-191.
- Depmeier, W.: Remarks on symmetries occurring in the sodalite family. *Z. Kristallogr.* **199** (1992) 75-89.
- Jones, J.B.: Al–O and Si–O Tetrahedral Distances in Aluminosilicate Framework Structures. *Acta Cryst.* **B24** (1968) 355-358.
- Loewenstein, W.: The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates. *Am. Mineral.* **39** (1954) 92-96
- Geller, S.; Bala V.B.: Crystallographic Studies of Perovskite-like Compounds. II. Rare Earth Aluminates. *Acta Cryst.* **9** (1956) 1019-1025.
- Gupta, A.K.; Chatterjee, N.D.: Synthesis, composition, thermal stability, and thermodynamic properties of bicchulite, $\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{SiO}_6](\text{OH})_2$. *Am. Mineral.* **63** (1978) 58-65.
- Löns, J.; Schulz, H.: Strukturverfeinerung von Sodalith, $\text{Na}_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$. *Acta Cryst.* **23** (1967) 434-436.
- McCusker, L.B.; Liebau, F.; Engelhardt, G.: Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous materials with inorganic hosts. *Pure Appl. Chem.* **73** (2001) 381-394.
- Pauling, L.: The structure of sodalite and helvite. *Z. Kristallogr.* **74** (1930) 213-225.
- Peters, L.; Knorr, K.; Katzke, H.; Knapp, M.; Depmeier, W.: The transformation mechanism of the sodalite- to the melilite-topology: Thermal expansion and decomposition of bicchulite-type to melilite-type compounds. *Z. Kristallogr.* in print
- Peters, L.; Knorr, K.; Depmeier, W.: Structural variations in the solid-solution series $(\text{Ln}_x\text{Ca}_{2-x})\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$ with $0 \leq x \leq 1$ and $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Er}$. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, submitted
- Sahl, K.; Chatterjee, N.D.: The crystal structure of bicchulite, $\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{SiO}_6](\text{OH})_2$. *Z. Kristallogr.* **146** (1977) 35-41.
- Sahl, K: Refinement of the crystal structure of bicchulite, $\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{SiO}_6](\text{OH})_2$. *Z. Kristallogr.* **152** (1980) 13-21.
- Vegard, L.; Dale, H.: Untersuchungen über Mischkristalle und Legierungen. *Z. Kristallogr.* **67** (1928) 148-162.
- Winkler, B.; Milman, V.; Pickard, C.J.: Quantum mechanical study of Al/Si disorder in leucite and bicchulite. *Min. Mag.* **68** (2004) 819-824.

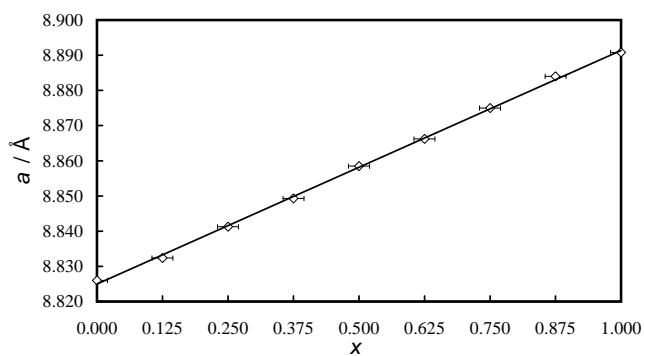


Figure 1: Change of the cubic lattice parameter a in the solid solution series as function of the composition. $x=0$ and 1 denote $[\text{Ca}_8(\text{OH})_8][\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -**SOD** and $[\text{Ca}_4\text{Eu}_4(\text{OH})_8][\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]$ -**SOD**, respectively. Note the validity of Vegard's rule (Vegard and Dale, 1928) for this solid solution series.

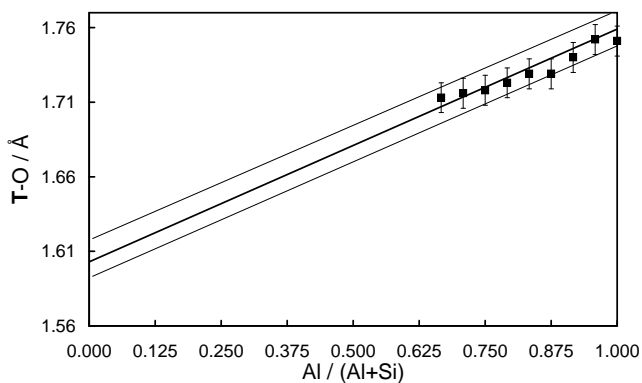


Figure 2: Change of the **T–O** bond length in the solid solution series $[\text{Ca}_8(\text{OH})_8][\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -**SOD**– $[\text{Ca}_4\text{Eu}_4(\text{OH})_8][\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]$ -**SOD** as function of the molar fraction x_{Al} . The thick solid line represents the linear function for **T–O** bond lengths and thin lines represent the standard deviation, both given by Jones (1968).

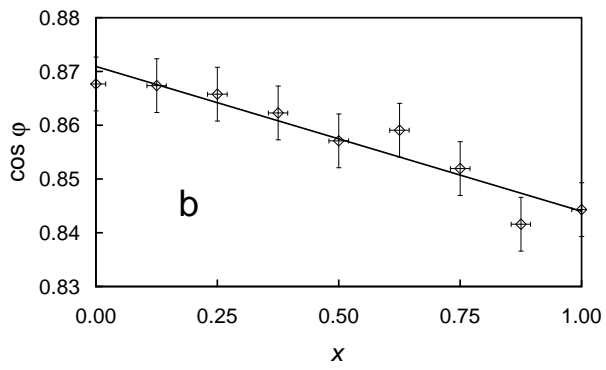
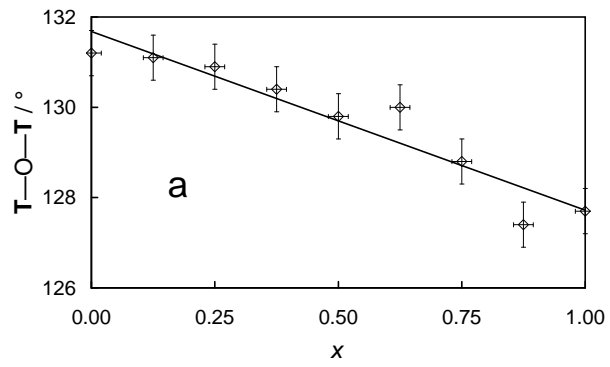


Figure 3: Variation of the T-O-T angle (a) and the cosine of the tilt angle φ (b) in dependence on the composition x . Bold lines are guides to the eye.

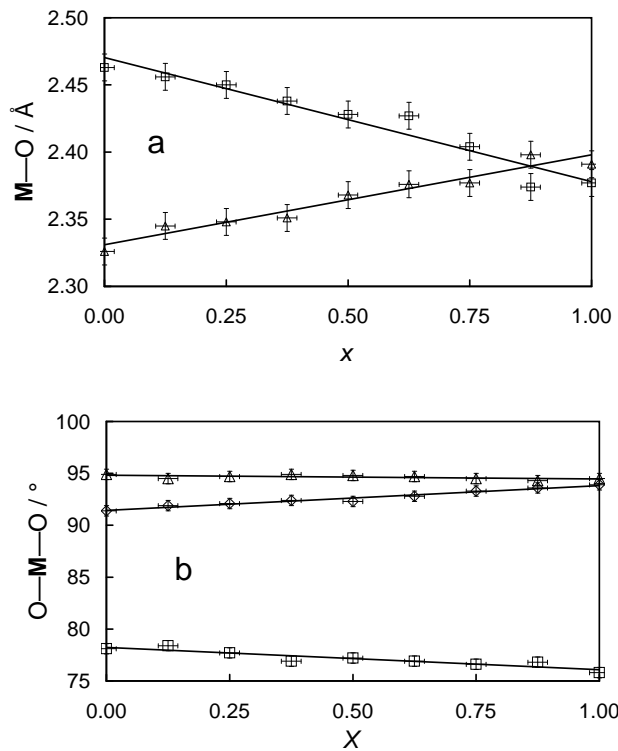


Figure 4: Variation of the M-O (squares) and M-O(H) (triangles) bond lengths (a) and the O-M-O (diamonds), O(H)-M-O (triangles) and O(H)-M-O(H) (squares) angles (b) in the solid solution series $[\text{Ca}_8(\text{OH})_8][\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]\text{-SOD-}[\text{Ca}_4\text{Eu}_4(\text{OH})_8][\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]\text{-SOD}$ in dependence on the composition. Lines are guides to the eye.

The transformation mechanism of the sodalite- to the melilite-topology: Thermal expansion and decomposition of bicchulite-type to melilite-type compounds

Dipl.-Min. Lars Peters: Institut für Geowissenschaften, Abt. Mineralogie/Kristallographie,
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Olshausenstraße, 40, 24098 , Germany
Tel: +49-431-8802692, Fax: +49-431-8804457, E-Mail: lap@min.uni-kiel.de

PD Dr. Karsten Knorr: Institut für Geowissenschaften, Abt. Mineralogie/Kristallographie,
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Olshausenstraße, 40, 24098 , Germany
Tel: +49-431-8802226, Fax: +49-431-8804457, E-Mail: kk@min.uni-kiel.de

PD Dr. Hannelore Katzke: Institut für Geowissenschaften, Abt. Mineralogie/Kristallographie,
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Olshausenstraße, 40, 24098 , Germany
Tel: +49-431-8802906, Fax: +49-431-8804457, E-Mail: hanne@min.uni-kiel.de

Dr. Michael Knapp: Materials Science, Darmstadt University of Technology and HASYLAB/DESY,
Hamburg, Notkestraße, 85, 22607 , Germany
Tel: +49-40-89982918, Fax: +49-40-89984475, E-Mail: michael.knapp@desy.de

Prof. Wulf Depmeier: Institut für Geowissenschaften, Abt. Mineralogie/Kristallographie,
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Olshausenstraße, 40, 24098 , Germany
Tel: +49-431-8802839, Fax: +49-431-8804457, E-Mail: wd@min.uni-kiel.de

Keywords: Sodalite – melilite – thermal expansion – thermal decomposition – reaction mechanism

Schlagworte: Sodalith – Melilith – thermische Ausdehnung – thermische Zersetzung –
Reaktionsmechanismus

MS-ID:
Heft: / ()

lap@min.uni-kiel.de

November 11, 2005

Abstract

The mineral bicchulite, $[\text{Ca}_8(\text{OH})_8][\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -**SOD**, has the sodalite-(SOD)-type structure. At elevated temperatures it decomposes into gehlenite, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (melilite-type structure), and water (vapour). We report on the thermal expansion of two bicchulite-type compounds, the mineral bicchulite up to $T = 740$ K and $[\text{Ca}_6\text{Eu}_2(\text{OH})_8][\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -**SOD** up to $T = 1025$ K. The expansion mechanism is described. *In situ* x-ray powder diffraction experiments were performed to evaluate the thermal decomposition of $[\text{Ca}_6\text{Eu}_2(\text{OH})_8][\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -**SOD** into $4 (\text{Ca}_{1.5}\text{Eu}_{0.5})\text{T}^1[\text{T}_2^2\text{O}_7]$ and $4 \text{H}_2\text{O}$, with $\text{T}^i = \text{Al}$ or Si in a ratio of 5:1. A structural mechanism for the transformation from the sodalite to the melilite topology is proposed, based on geometrical considerations.

1 Introduction

Both, the sodalite-(SOD) and the melilite-type structure, have been studied thoroughly for the last 75 years. It is well known that both structures can be found for various compositions and that the p - T -conditions for the formation of compounds crystallizing in the two structure-types often may vary strongly. In this work, the high-temperature behaviour of two compounds of the SOD-type is studied. In section one, a brief introduction to both, the sodalite and the melilite structure-type, is given. In section two, the relevant experimental methods are described. The thermal expansion behaviour of the SOD-type compounds and the corresponding structural expansion mechanism are described in section three. Finally, a mechanism for the transition from the sodalite to the melilite topology is derived from geometrical considerations in section four.

1.1 The sodalite-type structure

The simplest general formula, according to the *IUPAC* recommendation (McCusker, Liebau and Engelhardt, 2001), of sodalite-type compounds is $[\mathbf{M}_8\mathbf{X}_2][\mathbf{T}_{12}\mathbf{O}_{24}]\text{-SOD}$. \mathbf{M} and \mathbf{X} denote cations and anions, respectively, inside the sodalite β -cages and \mathbf{T} the tetrahedrally coordinated cations of the SOD-framework. The structure of the mineral sodalite, $[\text{Na}_8\text{Cl}_2][\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{-SOD}$, was first described by Pauling (1930) and refined by Löns and Schulz (1967). Many symmetries occur in the sodalite family (Depmeier, 1984, 1992). The aristotype of the sodalite topology has space group

$Im\bar{3}m$ with \mathbf{M} at the Wyckoff-position $8c$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), \mathbf{T} at $12d$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0$), \mathbf{O} at $24h$ ($x, x, \frac{1}{2}$) and \mathbf{X} at $2a$ ($0, 0, 0$). Recent reviews on the structure and properties of sodalite-type compounds were given by Weller (2000) and Depmeier (2005). The mineral bicchulite is of the sodalite-type (Sahl and Chatterjee, 1977; Sahl, 1980), possessing a 'partially collapsed' framework and thus having space group $I\bar{4}3m$. In bicchulite, the \mathbf{M} -position is occupied by Ca^{2+} and the \mathbf{T} -site by Al^{3+} and Si^{4+} in the ratio of 2:1. Instead of two \mathbf{X} -ions, bicchulite contains 8 (OH)-groups per unit cell. In this compound, Ca occupies position $8c$ (x, x, x), Si and Al are at $12d$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0$), O at $24g$ (x, x, z) and O(H) at $8c$ (x, x, x). It is still a matter of debate, whether the protons are located at position $8c$ (x, x, x) (Sahl, 1980; Winkler, Milman and Pickard, 2004) or rather at $24g$ (x, x, z) with occupancy 0.333 (Dann, Mead and Weller, 1996). Al/Si- order/disorder has recently been studied by Winkler, Milman and Pickard (2004). A schematic view of the structure is given in Fig. 1.

1.2 The melilite-type structure

In order to facilitate comparison with the SOD-type compounds, the general formula of melilite-type compounds can be written as $\mathbf{M}_2\mathbf{T}^1[\mathbf{T}_2^2\mathbf{X}_7]$. The crystal structure of melilite was first described by Warren (1930). The aristotype has space group $P\bar{4}2_1m$, with \mathbf{M} at $4e$ ($x, x+\frac{1}{2}, z$), \mathbf{T}^1 at position $2a$ ($0, 0, 0$), \mathbf{T}^2 at $4e$ ($x, x+\frac{1}{2}, z$), and \mathbf{X} at the positions $2c$ ($\frac{1}{2}, 0, z$), $4e$ ($x, x+\frac{1}{2}, z$) and $8f$ (x, y, z) (Malinovskii and Panina, 1996). The unit cell contains 2 formula units. Fig.

2 gives idealized drawings of the structure along the lattice vectors \mathbf{a}_1 and \mathbf{a}_3 .

2 Experimental

The SOD-type compounds were synthesized hydrothermally from the corresponding melilite-type compounds at $T = 810$ K and $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1$ GPa, as was described by Gupta and Chatterjee (1978). The synthesis of the melilite-type compounds is described elsewhere (Peters, Knorr, Knapp and Depmeier, 2005). The melilite samples were ground and filled into Au-tubes, which were closed by arc welding, after adding about 100 μl of demineralized water. This hydrothermal treatment was repeated until the samples were pure, according to x-ray powder diffraction. The hydrothermal treatment lasted for up to 1000 h. A high-resolution *Bruker – AXS D8*-diffractometer was used for the phase analysis. The diffractometer operates in parallel-beam geometry, having a parabolic multilayer-optics and an asymmetrically cut monochromator as primary optics. $\text{Cu-}K_{\alpha_1}$ -radiation was used. The position-sensitive *Braun* detector was operated at a step width of $\Delta 2\theta = 0.0085^\circ$.

For the measurements on $[\text{Ca}_8(\text{OH})_8][\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -SOD, high-temperature diffraction experiments were performed in-house using a home-made U-shaped resistance furnace. The temperature was controlled by a Pt/PtRh10-thermocouple near the sample capillary made of SiO_2 -glass. The thermocouple was calibrated using the NaCl thermal expansion data of Enck and Dommel (1965). Mo- $K\alpha$ radiation was

used for the diffraction experiments with a *MAR2000* image-plate detector. Diffractograms were taken in steps of about $\Delta T = 25$ K. The maximum temperature was 740 K. The integration of the two-dimensional image-plate diffraction data was performed using the program '*fit2D V 10.132*' (Hammersley/ ESRF, 2001). The high-temperature diffraction experiments on $[\text{Ca}_6\text{Eu}_2(\text{OH})_8][\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -SOD were performed at the B2 powder diffractometer (*HASYLAB* at *DESY*, Hamburg (Germany)) (Knapp, Baetz, Ehrenberg and Fuess, 2004). Monochromatized synchrotron radiation of wavelength $\lambda = 0.69835(5)$ Å was used for the diffraction experiments. The wavelength was refined via a standard least squares method from the angular position of 6 reflections of NIST SRM640b silicon. The diffracted radiation was recorded using the on-site readable image-plate OBI detector (Knapp, Joco, Baetz, Brecht, Berghaeuser, Ehrenberg, von Seggern and Fuess, 2004). All diffractograms obtained from the experiments at *HASYLAB* were measured against the monitored primary intensity. A *Stoe* capillary heating device was used for *in situ* diffraction experiments with temperature steps of about $\Delta T = 10$ K up to 1150 K. The temperature was measured by a Ni/CrNi-thermocouple near the sample capillary made of SiO_2 -glass. The thermocouple was calibrated using the NaCl thermal expansion data of Pathak and Vasavada (1970). A temperature uncertainty of 1% of the absolute temperature was estimated for all high-temperature experiments reported here.

All diffraction data were evaluated by Rietveld analysis using the program '*Fullprof*' (Rodriguez-Carvajal, 2002).

3 Results and discussion

The bicchulite structure reported by Dann, Mead and Weller (1996) was used as starting model for the Rietveld-refinements. For the Eu-bearing compound, Eu^{3+} and Ca^{2+} were positioned on the **M**-position, assuming statistical distribution. Si^{4+} and Al^{3+} were positioned on the **T**-site of the structure, again assuming statistical distribution, as reported for bicchulite (Sahl, 1980). No indications for deviations from space group $\bar{I}43m$, nor for deviations from a statistical distribution of Eu and Ca at the **M**-site for the Eu-bearing compound were detected in the powder patterns. The protons were ignored in all Rietveld-refinements, justified by their low scattering power for x-rays.

Lattice parameters, thermal expansion and structural data were obtained from the high-temperature diffraction experiments. Refined atomic positions as a function of temperature are available from the authors on request. Fig. 3 shows the normalized lattice parameters of $|\text{Ca}_8(\text{OH})_8|[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -**SOD** and $|\text{Ca}_6\text{Eu}_2(\text{OH})_8|[\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -**SOD**, respectively, as function of temperature.

The coefficients β_i , γ_i and δ_i , as well as the refined lattice parameter a_0 at $T_0 = 273$ K as given in

$$a_T = a_0[1 + \alpha_T(T - T_0)] \quad (1)$$

with

$$\alpha_T = \beta_i + \gamma_i(T - T_0) + \delta_i(T - T_0)^2 \quad (2)$$

were obtained from the lattice parameters as function of tem-

perature, using a standard least squares method and are given in Table 1.

The thermal expansion coefficient of bicchulite ($11.8(9) \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ at $T_0 = 273$ K) exceeds that of the Eu-bearing compound ($3.4(3) \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ at $T_0 = 273$ K) by a factor of three. The thermal expansion coefficients of SOD-type compounds reported so far show an immense variation, ranging e.g. from $2.2(5) \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ for $|\text{Na}_{0.3}\text{K}_{2.9}\text{Rb}_{4.8}\text{Cl}_2|[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$ -**SOD** to $13.7(6) \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ for $|\text{Li}_{7.97}\text{Na}_{0.03}\text{Cl}_2|[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$ -**SOD**, two examples of SOD-type materials with an Al:Si ratio of 1 (Henderson and Taylor, 1978). The authors reported on a correlation between the mean thermal expansion coefficient α and the cubic lattice parameter of aluminosilicate-sodalites with an Al:Si-ratio of 1. It is shown in Fig. 4 that the perceived relationship is valid for bicchulite as well, although it has an Al:Si-ratio of 2, while the behaviour of the Eu-bearing compound (Al:Si = 5) is clearly different. No indication of a structural phase transition could be detected for any of the compounds on heating up to the thermal decomposition. However, in our high-temperature experiments on $|\text{Ca}_6\text{Eu}_2(\text{OH})_8|[\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -**SOD**, at $T = 1030(10)$ K new reflections appeared in the powder pattern which could be identified as belonging to a melilite-type compound. That points at a decomposition of the bicchulite-type compound into the corresponding melilite-type compound and water. The line width of the reflections of the melilite-type compound is considerably larger than the width of the lines of the SOD-type compound. This indicates a significant de-

crease of the crystallite-size during the decomposition. An evaluation of significant anisotropic strain or size effects was beyond experimental resolution. At about $T = 1110(11)$ K the decomposition was complete and only the melilite-type compound persisted. In the present work the decomposition was studied for $|\text{Ca}_6\text{Eu}_2(\text{OH})_8|[\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -**SOD** only, because the decomposition temperature of bicchulite (at $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1$ GPa and $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$) was already reported by Gupta and Chatterjee (1978) to be $T_{\text{decomp}} = 916(5)$ K. Due to the limited time scale on which the experiment was performed, it cannot be expected that thermodynamic equilibrium existed during the decomposition process. Thus, the decomposition temperature stated should not be taken at face value. For the Rietveld-refinements of the structures in the two-phase-region, structural models of both phases were included and quantitative phase analyses performed. In the two-phase region, no significant changes in the lattice parameters for both compounds could be observed. A possible explanation for this behaviour might be a temperature-buffering due to the energy consumption caused by the transformation process. Recently an analogous buffering was reported to occur during a pressure induced first order phase transition in spodumen (Arlt and Angel, 2000).

3.1 Structural mechanism of the thermal expansion

The structural mechanisms of the thermal expansion could be derived from the Rietveld-refinements. Bond lengths and

angles of both compounds at room temperature and the corresponding maximum temperatures are given in Tables 2 and 3, respectively. In the following, the expansion mechanisms of both compounds are discussed for each of the coordination polyhedra in terms of bond length- and angular changes considered as relevant.

While the **T**-O-bond length in the framework $[\text{TO}_4]$ -tetrahedra remains constant in both compounds, the **T**-**T**-distance increases considerably. Note that the relative increase in bicchulite exceeds that in the Eu-bearing compound by a factor of 2. The intratetrahedra O-**T**-O angles change towards a stronger distortion of the tetrahedron in bicchulite, while the tetrahedra in the Eu-bearing compound remain virtually 'ideal'. This observation is probably related to the fact, that the Al:Si-ratio of the latter compound is much higher than in bicchulite. It has been observed before (Peters, Knorr, Knapp and Depmeier, 2005) that polyhedra will distort more strongly with temperature, if they are centered by two different cation species. This 'mixing' effect on the **T**-site is therefore expected to be stronger for bicchulite than for the Eu-bearing compound, because of the less homogeneous Al/Si-distribution in the former compound. The intertetrahedra **T**-O-**T** angles expand linearly with temperature in both compounds. This effect becomes noticeable only from the general trends. The main expansion mechanism of the framework is most probably the linear decrease of the tilt angle φ . While in bicchulite its change is $-0.5^\circ/100$ K, it only decreases by about one quarter of this value for $|\text{Ca}_6\text{Eu}_2(\text{OH})_8|[\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -**SOD**. This observa-

tion correlates well with the thermal expansion data reported above.

In the compounds reported here, the cage-cations **M** and the oxygen atoms of the (OH)-groups form Na_4Cl_4 -like clusters, which have the shape of a deformed *tristetrahedron*. Fig. 5 shows a schematic drawing of the cluster together with a part of the framework. The **M** and the (OH)-groups alternately point at the centers of the six-membered rings of the sodalite β -cages. The **M**-cations are coordinated almost octahedrally by three neighbouring O(H)-oxygens and three of the six oxygens of the cage's six-rings. The **M**–**M**-distance increases with temperature and the relative changes are of the same order of magnitude for both compounds. The **M**–O-distance in the Eu-bearing compound undergoes no significant changes, while in bicchulite the Ca–O-distance increases. This observation lends support to the idea that the $\text{Ca}_4(\text{OH})_4$ -cluster does not follow the expansion of the framework. This reasoning finds support by the observation that in bicchulite the **M**–O(H)-distance decreases with increasing temperature, thus compensating for the reduced bond valence contribution to **M** from the cage O-ions. By way of contrast, the **M**–O(H)-distance increases in the Eu-bearing compound, thereby following the expansion of the framework. A similar effect can be observed for the behaviour of the O(H)-ions. Their distance to the nearest framework oxygens remains constant during the temperature increase in $[\text{Ca}_6\text{Eu}_2(\text{OH})_8][\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -**SOD**, again indicating a movement that follows the expansion of the cage, while it increases in bicchulite. Important changes are also

observed for the distances between the (OH)-groups. In bicchulite, the oxygens approach each other significantly, while in the Eu-bearing compound they withdraw. This finds additional support by the increasing distortion of the $[\text{MO}_6]$ -octahedron in bicchulite, while the intra-octahedral angles in this polyhedron stay constant in the Eu bearing compound.

These observations can be summarized by saying that the position and orientation of the $\text{Ca}_4(\text{OH})_4$ -cluster in the sodalite β -cage of bicchulite remains virtually unaffected by the untilting of the sodalite framework, whereas the $[(\text{EuCa}_3)(\text{OH})_4]$ -cluster in $[\text{Ca}_6\text{Eu}_2(\text{OH})_8][\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -**SOD** is strongly coupled with the framework, probably as a result of the stronger coulombic interaction. An analogous behaviour was reported for highly charged $[\text{Fe}_4\text{S}]$ -clusters in danalite in comparison to the $[\text{Na}_4\text{Cl}]$ -cluster in the mineral sodalite (Antao, Hassan and Parise, 2003).

Henderson and Taylor (1978) clearly showed a correlation $\alpha(a_0)$ for some SOD-type compounds with an Al:Si-ratio equal to one. This observation seems to hold for bicchulite as well, but is obviously incorrect for the Eu-bearing compound. Dempsey and Taylor (1980) suggested that the differences in the thermal expansion behaviour of sodalites could be explained by the different behaviour of their cage-cation (**M**)–cage-anion (**X**) bonds. In all compounds studied by Henderson and Taylor (1978), the corresponding force-constants of the **M**–**X**-bonds were considered to be broadly similar (Dempsey and Taylor, 1980). The authors concluded that for these compounds the thermal expansion coefficient mainly depends on the degree of

the framework collapse, being larger for larger tilt angles φ . The authors additionally stated that higher force-constants of the **M–X**-bonds act as a restraint for the untilting of the sodalite-framework. This idea was supported by e.g. Hassan and Grundy (1984). In the two compounds reported here, the force-constants of the **M–X**-bonds can be expected to be significantly higher for the compound containing trivalent Eu. Though $|\text{Ca}_6\text{Eu}_2(\text{OH})_8|[\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -**SOD** shows a larger tilt-angle φ than $|\text{Ca}_8(\text{OH})_8|[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -**SOD**, and thus should be expected to have a higher thermal expansion coefficient (Dempsey and Taylor, 1980), the untilting of the sodalite-framework is resisted by the stronger mean (**M–X**)- and (**M**-framework-oxygen)-bonds, due to the higher coulombic interactions. In conclusion, this work supports the concepts formulated by e.g. Dempsey and Taylor (1980); Hassan and Grundy (1984). No discontinuities in the thermal expansion of the two compounds studied could be observed, because neither the fully expanded state of the framework, nor the special position of $\frac{1}{4}$ for the cage-cations was reached before the thermal decomposition took place (see e.g. Henderson and Taylor, 1978; Dempsey and Taylor, 1980).

4 A possible mechanism for the transformation from the sodalite to the melilite topology

The SOD-type compounds were synthesized by hydrothermal treatment of the melilite-type compounds. During the re-

verse process, thermal decomposition, the melilite-type compound (and water-vapour) are recovered. No extra crystalline phases could be detected by x-ray diffraction methods and no amorphous products left their mark in the background of the diffractograms. We are aware, that the formation of the SOD-type compound from melilite and water cannot be expected to follow the same structural mechanism as the thermal decomposition. In general, the SOD-framework structure with tetrahedral four- and six-membered rings is transformed into a layered structure of tetrahedral five-membered rings. The hypothetical mechanism thus should clarify, how the 3D-framework can be transformed into a layered 2D-structure of four- and six-membered rings. Secondly, a simple mechanism needs to be found which transforms the layer of four- and six-membered rings into a layer entirely consisting of five-membered rings. We assume: *i*) The number of bonds, which need to be broken, should be minimal. *ii*) The crystallographic orientation of the two structures should account for the postulated simplicity of the mechanism. Thus, symmetry elements of the melilite structure should be geometrically related to high-symmetry-directions of the topological symmetry of SOD. This leads to a limited amount of differently oriented domains. *iii*) Once started, the reaction should proceed by self-propagation. The moderate temperature at which the decomposition takes place casts into doubt a complete disruption of the tetrahedral conformation, and subsequent formation of the new structure from small tetrahedral units. Still, it cannot be avoided that several strong bonds need to be broken during the decomposition.

In reconstructive phase transitions, the symmetry-groups of both phases are connected via a common sub- or super-group (Tolédano and Dmitriev, 1996). We are aware of the fact, that such group-subgroup-relationships are phenomenologic approaches to the theory of reconstructive phase transitions.

4.1 The transformation of the framework-structure to a layered structure

A simple way to transform the sodalite-framework of bicchulite into an approximate layer-type compound is to break three bonds per sodalite cage pointing parallel one of the $\langle 110 \rangle$ -directions. This could be caused by the evaporating water during the decomposition process. A schematic drawing of one sodalite cage with the corresponding (broken) bonds is shown in Fig. 6. Taking that process as an initializing step to the transformation, the occurrence of 6 domains of melilite-type crystallites has to be expected.

In order to find a crystallographic setting which allows an easy comparison of both structures, we transform the melilite structure by using

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (3)$$

in

$$\mathbf{a}'_i = \mathbf{a}_i \cdot P, \quad (4)$$

with \mathbf{a}'_i being the transformed basic vectors and \mathbf{a}_i the

initial basic vectors. After transformation, the $\langle 001 \rangle$ - and the $\langle 100 \rangle$ -directions of the melilite-type crystallites are parallel to the corresponding $\langle 110 \rangle$ -directions of the SOD-type. The transformed $\langle 010 \rangle$ -direction of the melilite-type compound is parallel to the corresponding $\langle 100 \rangle$ -directions of SOD. In order to obtain the same setting for both structures, the SOD-type compound has to be transformed by e.g.

$$P = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5)$$

with an origin shift of $[\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}]$. The obtained transformed basic vectors of the SOD-type structure hence are referred to as \mathbf{a}''_i .

For a comparison of the two structures in the corresponding directions see Fig. 7. For the sake of simplicity, the transformed lattice parameters a'_i of the melilite type-compound have been used for both compounds, while the fractional coordinates of the T-cations were obtained from the transformed coordinates of the corresponding room temperature structures of the melilite- and the sodalite-type compound, respectively.

The transformed lattice parameters of the melilite-type compound in the two-phase region (measurement at 1045(10) K) are $a'_1 = a'_2 = 10.9800 \text{ \AA}$, $a'_3 = 10.2360 \text{ \AA}$, and the transformed lattice parameters of the SOD are $a''_1 = a''_3 = 12.6022 \text{ \AA}$, $a''_2 = 8.9111 \text{ \AA}$. Taking into account that $a_1 = a_2$ in the tetragonal system and assuming a simple averaging of the a''_1 and a''_2 lattice parameters of the

SOD-type compound, our model predicts a tetragonal lattice parameter of $a_{1,2} = 10.7566 \text{ \AA}$. This value is in excellent agreement (2 % deviation) with the experimentally obtained lattice parameter $a'_{1,2}$ of the melilite type compound. The volume decrease of the solid phases during the decomposition is about 13 %. The dominating direction hereby is the tetragonal \mathbf{a}''_3 -direction, which, following our model, decreases in length by about 19 % during the transformation from the sodalite framework structure to the melilite layer structure.

4.2 The formation of the tetrahedral five-membered rings and the relationship between the two topologies

The displacement of the **T**-cations in the corresponding directions is shown in Fig. 8(a-c). It can be seen that one type of **T**-cations does not undergo any changes in its fractional coordinates, namely those **T** on the special positions (0,0,0), the face-, edge- and the body-center(s) of the transformed cell. The remaining **T**-cations are displaced such that an unfolding of the sodalite β -cage hemispheres is obtained, thus leading to an almost 'flat' conformation of $[\text{TO}_4]$ -polyhedra. Additionally, two types of those 'moving' **T**-cations have to be distinguished. The first type moves only in the \mathbf{a}''_3 direction, whereas the other type also moves on the face diagonal of the \mathbf{a}''_1 - \mathbf{a}''_2 -plane. As can be seen in Fig. 8 (c), the anti-parallel movement of the corresponding four **T**-cations per layer leads to the formation of the tetrahedral

five-membered rings from the six- and four-membered rings of the sodalite framework, thus four bonds are broken and four new bonds build up. The anti-parallel movement most probably gives rise to the averaging of the sodalite a''_1 and a''_3 lattice parameter. Consequently, instead of a mirror plane (in SOD) a $\bar{4}$ -axis appears in the melilite type compound in \mathbf{a}'_3 . Fig. 9 shows two characteristic **T**-**T** zigzag chains, which are a typical structural feature of both topologies in the projection along the (melilite) [001]-direction. One type of these chains shown is almost congruent in both structures, with **T**-centers only moving in [001]-direction. Going from the sodalite topology to the melilite topology, the second chain has to be mirrored at the corresponding face diagonal. Thus, the main difference between the two topologies besides the framework-layer problem is the chirality of this second zigzag-chain.

5 Conclusions

A simple geometric relationship between the sodalite and the melilite topology is given. It most probably explains, why only melilite-type compounds plus water and no detectable other phases are formed during the decomposition of bicchulite-type compounds. Note, that assuming the transition mechanism as proposed here, the melilite-type compound first formed by the decomposition of the bicchulite-type compound is not essentially ordered with respect to the occupation of the two topologically distinct **T**-sites. We expect that the melilite-type compound formed from the dis-

ordered bicchulite-type compound bears Al-Si-disorder on both tetrahedrally coordinated positions, with a stoichiometry Al:Si equal to the absolute ratio of both species. Therefore, we conclude that the first formed melilite is thermodynamically metastable. It can be expected that an ordering process takes place afterwards, perhaps at higher temperatures, delivering the activation energy which is necessary for the diffusion of Si and Al in the melilite-type structure. Corresponding experiments are in progress.

Acknowledgements: We wish to thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for financial support (De 412/27-1, 2), S. Bass and E. Kirchhof for their help with some of the syntheses and the workshop staff for the construction of the furnace. Additionally, we wish to thank the *HASYLAB / DESY* for providing beam time at the B2 diffractometer (grant II-04-033). Two anonymous reviewers helped to improve the manuscript and are gratefully acknowledged.

References

- Antao, S.M.; Hassan, I.; Parise, J.B.: The structure of danalite at high temperature obtained from synchrotron radiation and rietveld refinements. *Can. Mineral.* **41** (2003) 1413-1422.
- Arlt, T.; Angel, R.J.: Pressure buffering in a diamond anvil cell. *Min. Mag.* **64** (2000) 241-245.
- Dann, S.E.; Mead, P.J.; Weller, M.T.: Löwenstein's rule extended to an aluminium rich framework. The structure of bicchulite, $\text{Ca}_8[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}](\text{OH})_8$, by MASNMR and neutron diffraction. *Inorg. Chem.* **35** (1996) 1427-1428.
- Dempsey, M.J.; Taylor, D.: Distance least Squares Modelling of the Cubic Sodalite Structure and of the Thermal expansion of $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{I}_2$. *Phys. Chem. Mineral.* **6** (1980) 197-208.
- Depmeier, W.: Tetragonal tetrahedra distortions in cubic sodalite frameworks. *Acta Cryst.* **B40** (1984) 185-191.
- Depmeier, W.: Remarks on symmetries occurring in the sodalite family. *Z. Kristallogr.* **199** (1992) 75-89.
- Depmeier, W.: The Sodalite Family - A Simple but Versatile Framework Structure. In: *Micro- and Mesoporous Mineral Phases, Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **57** (Eds. G. Ferraris, S. Merlino), p. 203-241. Mineralogical Society of America, Geochemical Society 2005.
- Enck, F.D.; Dommel, J.G.: Behaviour of thermal expansion of NaCl at elevated temperatures. *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 389-394.
- Gupta, A.K.; Chatterjee, N.D.: Synthesis, composition, thermal stability, and thermodynamic properties of bicchulite, $\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{SiO}_6](\text{OH})_2$. *Am. Mineral.* **63** (1978) 58-65.
- Hammersley, A.P. /ESRF: fit2D, programm for the analysis of twodimensional powder diffraction data. (1987-2001)
- Hassan, I; Grundy, H.D.: The Crystal Structures of Sodalite-Group Minerals. *Acta Cryst.* **B40** (1984) 6-13.
- Henderson, C.M.B.; Taylor, D.: The thermal expansion of synthetic aluminosilicate-sodalites $M_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})X_2$. *Phys. Chem. Mineral.* **2** (1978) 337-347.
- Knapp, M.; Joco, V.; Baetz, C.; Brecht, H.H.; Berghaeuser, A.; Ehrenberg, H.; von Seggern, H.; Fuess, H.: Position-Sensitive Detector System OBI for High Resolution X-Ray Powder Diffraction using on-site readable Image Plates. *Nucl. Instrum. Meth.* **A521** (2004/2) 565-570.
- Knapp, M.; Baetz, C.; Ehrenberg, H.; Fuess, H.: The synchrotron powder diffractometer at beamline B2 at HASY-LAB / DESY: status and capabilities. *J. Synchrotron Rad.* **11** (2004/1) 328-334.
- Löns, J.; Schulz, H.: Strukturverfeinerung von Sodalith, $\text{Na}_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$. *Acta Cryst.* **23** (1967) 434-436.
- Malinovskii, Yu.A.; Panina, Z.V.: X-ray study of

- chromium- and boron-doped synthetic $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al Si})\text{O}_7$ gehlenites. *Kristallografiya* **41** (1996) 240-247.
- McCusker, L.B.; Liebau, F.; Engelhardt, G.: Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous materials with inorganic hosts. *Pure Appl. Chem.* **73** (2001) 381-394
- Pathak, P.D.; Vasavada, N.G.: Thermal expansion of NaCl, KCl and CsBr by X-ray diffraction and the law of corresponding states. *Acta Cryst.* **A26** (1970) 655-658.
- Pauling, L.: The structure of sodalite and helvite. *Z. Kristallogr.* **74** (1930) 213-225.
- Peters, L.; Knorr, K.; Knapp, M.; Depmeier, W.: Thermal expansion of gehlenite, $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$, and the related aluminates $\text{LnCaAl}[\text{Al}_2\text{O}_7]$ with $\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Sm}$. *Phys. Chem. Mineral.* (2005), in print.
- Rodriguez-Carvajal, J.: Fullprof V.2.20, program for Rietveld, profile matching and integrated intensity refinement, Laboratoire Léon Brillouin, Saclay (2002).
- Sahl, K.; Chatterjee, N.D.: The crystal structure of bicchulite, $\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{SiO}_6](\text{OH})_2$. *Z. Kristallogr.* **146** (1977) 35-41.
- Sahl, K.: Refinement of the crystal structure of bicchulite, $\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{SiO}_6](\text{OH})_2$. *Z. Kristallogr.* **152** (1980) 13-21.
- Tolédano, P.; Dmitriev, V.: *Reconstructive Phase Transitions in Crystals and Quasicrystals*. World Scientific, Singapore 1996.
- Warren, B.E.: The structure of melilite, $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Mg},\text{Al})_1(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7$. *Z. Kristallogr.* **74** (1930) 131-138.
- Weller, M.T.: Where zeolites and oxides merge: semi-condensed tetrahedral frameworks. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 4227-4240
- Winkler, B.; Milman, V.; Pickard, C.J.: Quantum mechanical study of Al/Si disorder in leucite and bicchulite. *Min. Mag.* **68** (2004) 819-824.

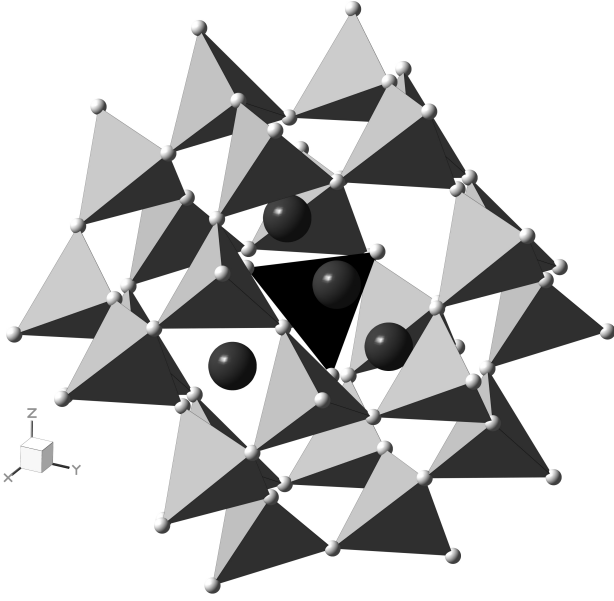


Figure 1: Schematic view of the bicchulite structure . Small spheres represent oxygen, large spheres **M**-ions, light tetrahedra are $[\text{TO}_4]$ -coordination polyhedra, the black tetrahedron represents the $[\text{OH}]_4$ -tetrahedron. The protons are removed.

Table 1: Refined lattice parameter $a_{1,0}$ at $T= 273$ K, and coefficients for the tensor component α_{11} for the compounds $|\text{Ca}_8(\text{OH})_8|[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -**SOD** and $|\text{Ca}_6\text{Eu}_2(\text{OH})_8|[\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -**SOD** .

i	$ \text{Ca}_8(\text{OH})_8 [\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ - SOD	$ \text{Ca}_6\text{Eu}_2(\text{OH})_8 [\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ - SOD
	1	1
$a_{i,0} \cdot \text{\AA}^{-1}$	8.8233(8)	8.8610(2)
$\beta_i \cdot 10^6 \cdot \text{K}$	11.8(9)	3.4(3)
$\gamma_i \cdot 10^9 \cdot \text{K}^2$	7.3(2)	11.5(8)
$\delta_i \cdot 10^{12} \cdot \text{K}^3$	0	-8.4(7)

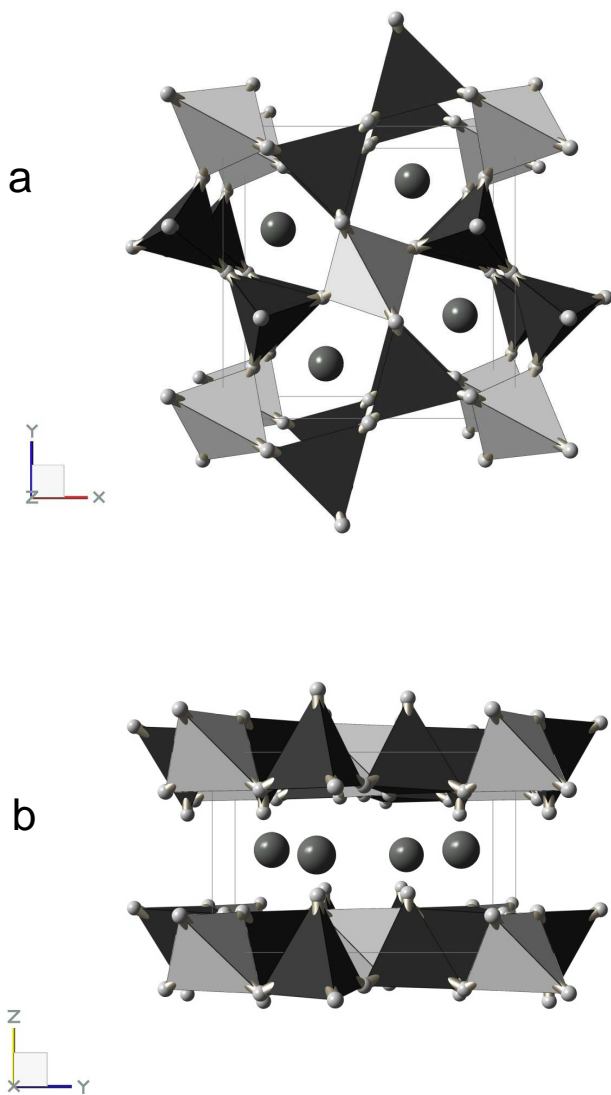


Figure 2: Schematic view of the melilite structure along (a) the [001]-axis and (b) the [100]-axis. Small spheres represent oxygen, large spheres M -ions, light grey tetrahedra stand for T^1 -positions and dark tetrahedra forming $[T_2O_7]$ -units are labelled T^2 . Note the tetrahedral layers parallel (001).

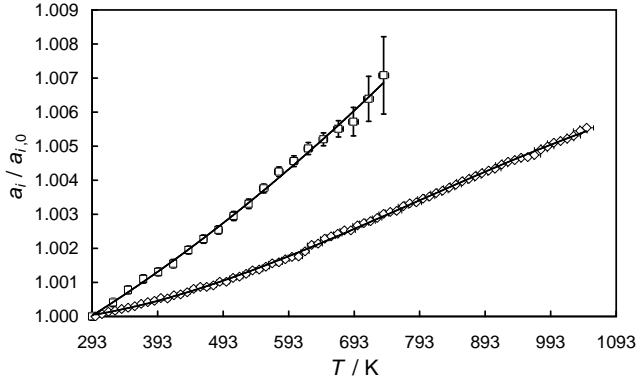


Figure 3: Temperature dependence of the normalized lattice parameter a/a_0 of $|\text{Ca}_8(\text{OH})_8|[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -SOD (squares) and $|\text{Ca}_6\text{Eu}_2(\text{OH})_8|[\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -SOD (diamonds). Lines correspond to polynomial fits with the coefficients given in Table 1.

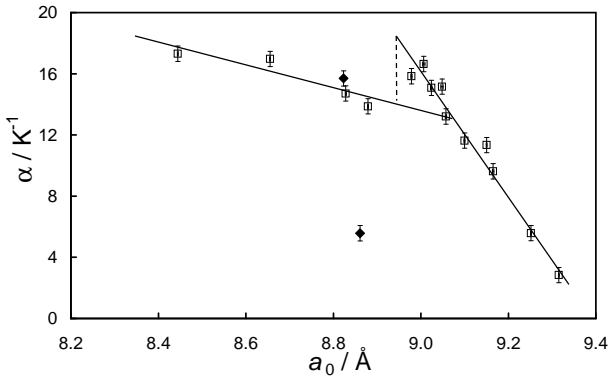


Figure 4: Mean thermal expansion coefficient α as function of the lattice parameter $a_0 = a_{295\text{ K}}$ for several SOD-type compounds. Empty squares represent data by Henderson and Taylor (1978). Filled diamonds represent the corresponding values for $|\text{Ca}_8(\text{OH})_8|[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -SOD and $|\text{Ca}_6\text{Eu}_2(\text{OH})_8|[\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -SOD. Note that the value for the latter compound does not fit the observed trend indicated by the solid lines. The broken line indicates the discontinuity in the thermal expansion curve proposed by Henderson and Taylor (1978).

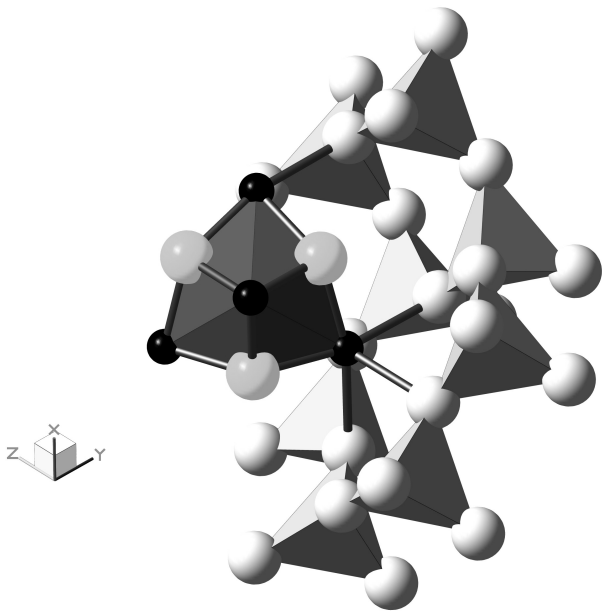


Figure 5: Schematic view of a section of the bicchulite structure . Dark spheres represent **M**-ions, light spheres O-ions, tetrahedra are $[\text{TO}_4]$ -coordination polyhedra, the dark polyhedron represents the $[\text{Na}_4\text{Cl}_4]$ -like cluster (*tristetrahedron*) of **M** and OH-ions. The protons are removed.

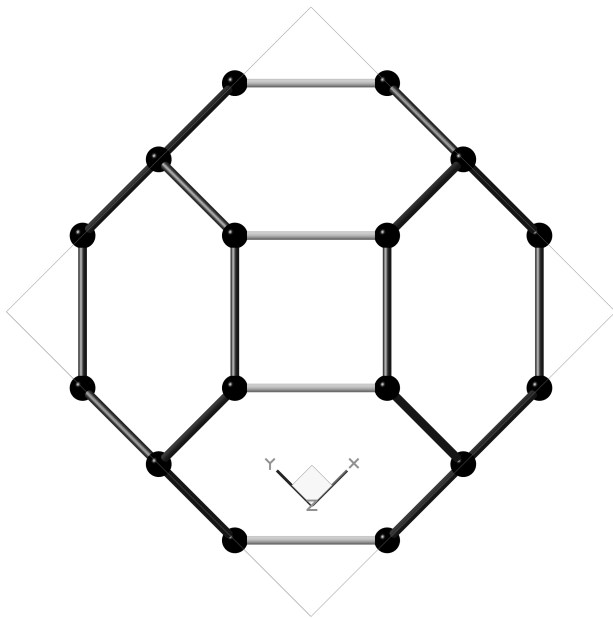


Figure 6: Schematic view of one sodalite cage along the [001]-axis. Spheres represent **T**-cations, black lines stand for **T**-**T**-distances. The grey lines represent linkages of [TO₄]-polyhedra which need to be broken during the initial step of the transformation.

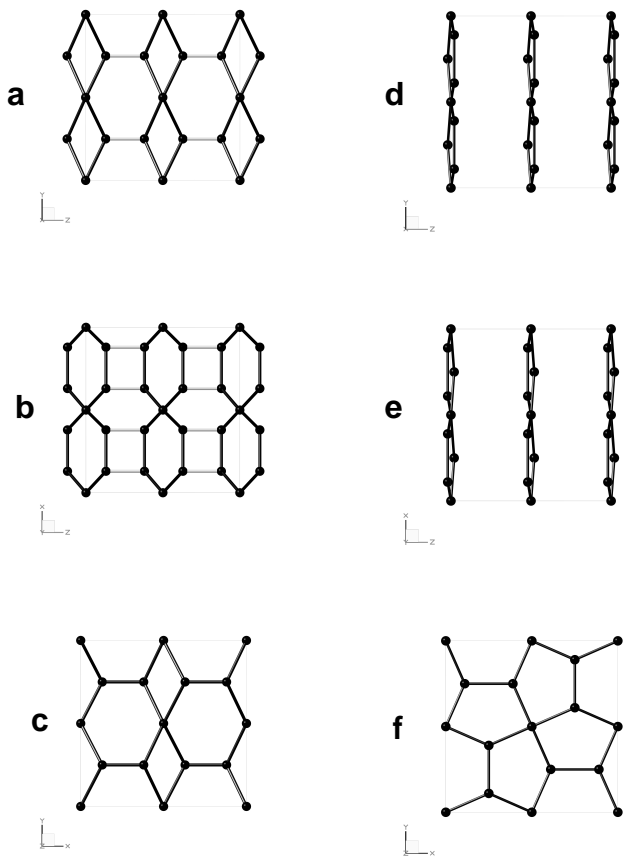


Figure 7: Schematic view of the sodalite-type structure(a-c) along the transformed $[100]$ (a), $[010]$ (b), $[001]$ (c) and the melilite-type structure (d-f) along the transformed $[100]$ (d), $[010]$ (e) and $[001]$ -axes (f). Spheres represent **T**-cations, black lines stand for **T**-**T**-distances. The grey lines represent linkages of $[\text{T}\text{O}_4]$ -polyhedra which have been broken during the initial step of the transformation. The transformed lattice parameters a'_i of the melilite-type compound have been used for both transformed cells in order to simplify the comparison.

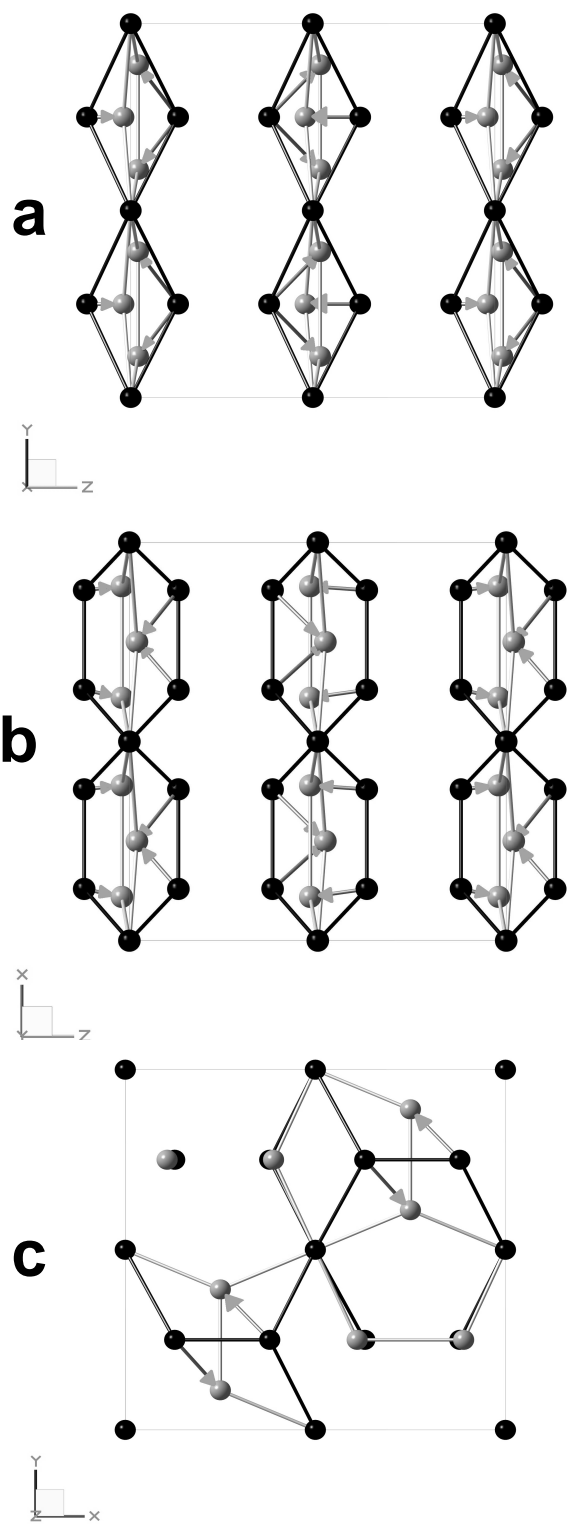


Figure 8: Overlaid projections of the transformed sodalite- and melilite type structures along the transformed melilite [100] (a), [010] (b) and [001] (c) directions. Spheres represent T-cations, black and grey lines stand for T-T-distances in the sodalite-type compound and the melilite-type compound respectively. Grey arrows indicate the displacement of the ions during the transformation.

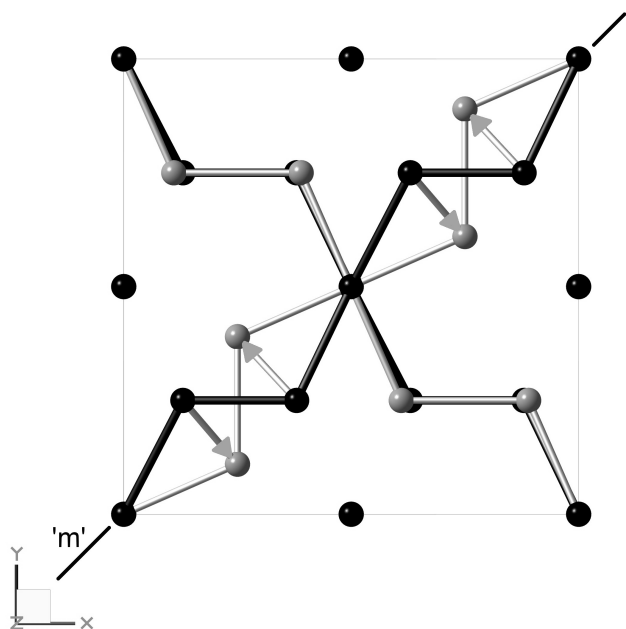


Figure 9: Overlaid projection of the transformed sodalite- and melilite type structures along the transformed melilite [001] direction. Spheres represent **T**-cations, black and grey lines stand for **T**-**T**-distances in the sodalite- and the melilite-type compound, respectively. Grey arrows indicate the displacement of the ions during the transformation. Note the different chirality indicated by 'm' of one of the characteristic zigzag-chains in the projection of the sodalite- and the melilite structure, respectively.

Table 2: Bond lengths (Å) of $|\text{Ca}_8(\text{OH})_8|[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -SOD and $|\text{Ca}_6\text{Eu}_2(\text{OH})_8|[\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -SOD at room temperature and the corresponding maximum temperature (K). Bold numbers indicate changes with respect to increasing temperature which are statistically significant and/or considered relevant and therefore discussed in the text.

	$ \text{Ca}_8(\text{OH})_8 [\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -SOD		$ \text{Ca}_6\text{Eu}_2(\text{OH})_8 [\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -SOD	
$T(\text{K})$	295(3)	692(7)	298(3)	1024(10)
T–T	3.120(2)	3.138(2)	3.133(2)	3.150(2)
T–O	1.71(1)	1.71(1)	1.72(1)	1.72(1)
M–M	3.58(1)	3.61(1)	3.67(1)	3.73(1)
M–O	2.48(1)	2.52(1)	2.44(1)	2.46(1)
M–O(H)	2.32(1)	2.25(1)	2.34(1)	2.39(1)
O–O(H)	3.06(1)	3.16(1)	3.10(1)	3.10(1)
O(H)–O(H)	2.95(1)	2.71(1)	2.86(1)	2.92(1)

Table 3: Tilt angle φ and bond angles ($^\circ$) of $|\text{Ca}_8(\text{OH})_8|[\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -SOD and $|\text{Ca}_6\text{Eu}_2(\text{OH})_8|[\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -SOD at room temperature and the corresponding maximum temperature (K). Bold numbers indicate changes with respect to increasing temperature which are statistically significant and/or considered relevant and therefore discussed in the text.

	$ \text{Ca}_8(\text{OH})_8 [\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{24}]$ -SOD		$ \text{Ca}_6\text{Eu}_2(\text{OH})_8 [\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{24}]$ -SOD	
$T(\text{K})$	295(3)	692(7)	298(3)	1024(10)
φ	31.1(3)	29.2(3)	32.1(3)	31.1(3)
O–T–O (4×)	109(1)	107(1)	109(1)	109(1)
O–T–O (2×)	111(1)	114(1)	110(1)	110(1)
T–O–T	131(1)	133(1)	130(1)	133(1)
O–M–O	92(1)	89(1)	93(1)	93(1)
O(H)–M–O(H)	78(1)	72(1)	75(1)	76(1)
O–M–O(H)	95(1)	99(1)	95(1)	95(1)

On the volume of solid solutions: an anisotropic approach

L. Peters*, K. Knorr, P. Schmid-Beurmann, W. Depmeier

Institut für Geowissenschaften, Abt. Mineralogie, Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstraße 40, D-24098 Kiel, Germany

Received: 27 January 2005 / Accepted: 23 June 2005

Abstract The dependence of the unit cell volume on intensive parameters as temperature T , pressure p , or concentration x is considered in thermodynamic calculations through bulk properties like thermal expansion, compressibility or the partial molar volume. On the other hand, crystal physics takes account of the anisotropy – inherent to crystals – and hence aims at the study of the behaviour of the individual cell parameters through a tensorial description. In this contribution, we show how the established use of the strain-tensor can be extended in order to minimize uncertainties or even fallacies in the treatment of the volume of solid solutions.

Key words volume of mixing – excess volume – character of a solid solution – strain-tensor

1 Introduction

It is a well established method to fit variations in the lattice parameters with respect to the state variables p , T , and x using polynomial expressions. In many contributions the volume is fitted separately (e.g. Angel et al. , 1998; Carpenter et al. , 2001) with respect to the state variable. Thus, quantities like the mean thermal expansion coefficient, the bulk modulus and e.g. the partial molar volume are obtained.

A well accepted procedure in this context is, to calculate the volume and the strain-tensor components from the measured lattice parameters of a compound. This procedure is used e.g. in the program 'STRAIN' by Ohashi (source code included e.g. in Hazen and Finger , 1982), where the strain-tensor components are calculated from the lattice parameters e.g. of one end-member as initial state and a solid solution member as the final state. How the strain-tensor components of both, Lagrangian and Eulerian strain, can be obtained from the lattice parameters is given in e.g. Schlenker et al. (1978). The obtained values are often normalized with respect to the state variable, leading to a number of values directly corresponding to the number of available datasets.

Regarding solid solutions, we propose a different procedure. The first step is to obtain the lattice parameters, which are experimentally accessible quantities, e.g. by x-ray diffraction methods. Then, polynomials are fitted to the lattice parameters, from which the normalized strain and the (excess) volume are directly calculated. We see significant advantages in our method, because 'artefacts' in the lattice parameters can easily be identified, which is doubtful for e.g. the volume, because artefacts in the lattice parameters of non-cubic systems might still lead to illusively 'good' volume data. The here proposed *modus operandi* ensures that possibly occurring 'artefacts' in the lattice parameters will not enter any calculation unaccounted for. Given a triclinic solid solution series consisting of e.g. 9 compositions, a polynomial fitted directly to the volume, which is in advance calculated from the measured lattice parameters, will rely on 9 datapoints. Polynomials fitted to the 6 lattice parameters will rely on 9 datapoints each. The analytical derivation of the volume from the six polynomials then will lead to 54 datapoints entering the volume calculation process equally weighted. Even for tetragonal systems, our treatment is based on twice as many parameters compared to the direct fit of the volume. By using the here proposed method, thermodynamic calculations, which treat volume properties of e.g. solid solutions thus rely (except for cubic systems) on a higher quantity of data points.

To clarify the congruence of the theory of our approach with the existing strain theory, the tensor of compositional strain and the bulk deformation coefficient are briefly derived in section two. We apply our approach to the case of one melilite-type solid solution series in section three, demonstrating how fallacies in the treatment of excess volumes can be avoided by our method. In section four, the approach is applied to the case of a clinopyroxene solid solution (data from Angel et al. , 1998), demonstrating its applicability to low-symmetry systems.

* Corresponding author

Correspondence to: e-mail: lap@min.uni-kiel.de

2 Compositional dependence of the unit cell

2.1 The compositional strain-tensor

The deformation of the unit cell of a crystal, caused by the change of an intensive parameter as pressure or temperature, is usually quantified by the strain-tensor $[\varepsilon_{ij}]$. Properties of the strain-tensor are well presented by several authors, e.g. Carpenter et al. (1998); Carpenter and Salje (1998); Carpenter (2000). To treat the influence of the molar fraction of a component k , x_k , we define:

$$[\varepsilon_{ij}] = [\varphi_{ij}] \Delta x_k, \quad (1)$$

in analogy to the thermal expansion in crystals (Küppers, 2003). $[\varepsilon_{ij}]$ is the Lagrangian strain tensor, which results from the composition change Δx_k because of the compositional strain-tensor $[\varphi_{ij}]$. $[\varphi_{ij}]$ is a material-specific property of a solid solution. Since strain $[\varepsilon_{ij}]$ and the change in composition Δx_k are dimensionless properties, $[\varphi_{ij}]$ is dimensionless as well. Note that $[\varphi_{ij}]$ is only defined for $0 \leq x_k \leq 1$. The here defined tensor corresponds to the normalized strain-tensor with respect to composition.

2.2 Derivation of the bulk deformation coefficient ψ

We define the bulk deformation coefficient

$$\psi = \frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial x_k} \right)_{p,T} \quad (2)$$

in analogy to the 'compositional expansion' of the volume, γ_V , given by Hazen and Finger (1982). Eq. (2) can be simplified, and with the property x_0 always 0, Δx_k is replaced by x_k :

$$\psi = \frac{1}{\bar{V}_0} \frac{\Delta \bar{V}}{x_k}. \quad (3)$$

A way to obtain the bulk deformation coefficient is to use the so-called strain-ellipsoid. This representation of the strain-tensor is well established, see e.g. Ohashi and Burnham (1973); Carpenter et al. (1998). It is based on the fact that a crystal with a spherical shape will in a general case distort towards an ellipsoid during the change of a state variable.

Here, the bulk deformation coefficient ψ follows from the normalisation of this ellipsoid's volume, V_E , against the volume of the undistorted sphere, V_S , which gives:

$$\begin{aligned} \psi(x_k) &= \frac{1}{V_S} \left(\frac{V_E - V_S}{\Delta x_k} \right) \\ &= \frac{\prod_i X_i - 1}{\Delta x_k}, \end{aligned} \quad (4)$$

with X_i being the ellipsoids' main axes lengths. We obtain:

$$\begin{aligned} \psi(x_k) &= \frac{\prod_i (1 + \varphi_i(x_k)x_k) - 1}{x_k} \\ &= \text{trace}(\varphi_{ij}) + x_k(\varphi_1\varphi_2 + \varphi_2\varphi_3 + \varphi_1\varphi_3) \\ &\quad + x_k^2\varphi_1\varphi_2\varphi_3, \end{aligned} \quad (5)$$

where the φ_i are the components of the tensor of compositional strain at composition x_k transformed to principal axis shape.

Note that because of the simplification from eq. (2) towards eq. (3) the bulk property ψ must not be expressed using simply the trace of $[\varphi_{ij}]$, because the deformation is too large for this approximation. In order to clarify the inaccuracy of using the trace in eq. (3), imagine a cube, which distorts due to a non-infinitesimal change of a state variable. Using the trace of the normalized strain-tensor would only give the translation of the original faces along the orthogonal axes of the cube. The correct approach as given in eq. (5) also accounts for the volume increase which is due to the 'edges' and the 'corner' of the deformed body with respect to the undistorted one.

In principle, exactly the same error occurs every time when we use the 'bulk' thermal expansion $\beta = \text{trace}(\alpha_{ij})$ while using ΔT s and ΔV s. As many experimental methods (like x-ray diffraction) continuously increase in resolution, even small quantities, which were thought to be non-significant or even undetectable only a decade ago, nowadays can be shown to be significant. Consequently, the above approximation should be omitted in favour of the analytically correct expression.

2.3 Derivation of some thermodynamic volume properties

Using $\Delta \bar{V} = \bar{V}(x_k) - \bar{V}_0$, the mean molar volume of a compound k at composition x_k

$$\bar{V}(x_k) = \bar{V}_0(1 + \psi(x_k)x_k) \quad (6)$$

is obtained, where \bar{V}_0 is the molar volume of the end member of a solid solution with $x_k = 0$. Then, it is straightforward to include the compositional strain-tensor in the classical thermodynamic approach of the formation of solid solutions.

A solid solution is of 'ideal' character, when the molar volume of the solid solution at x_B is $\bar{V}^{\text{ideal}}(x_B) = (1 - x_B)\bar{V}_A + x_B\bar{V}_B$, which gives:

$$\begin{aligned} \bar{V}^{\text{ideal}}(x_B) &= (1 - x_B)\bar{V}_A + x_B \left[\bar{V}_A(1 + 1\psi(x_B = 1)) \right] \\ &= \bar{V}_A + x_B\psi(x_B = 1)\bar{V}_A \\ &= \bar{V}_A(1 + x_B\psi(x_B = 1)). \end{aligned} \quad (7)$$

Here, the \bar{V}_A and \bar{V}_B denote the molar volumes of a binary solution's end-members A and B . Deviations from ideality will lead to an excess behaviour of the volume, which is

often used to describe the character of a solid solution. Using eqs (6) and (7) in

$$\bar{V}^{\text{ex}} = \bar{V}^{\text{real}} - \bar{V}^{\text{ideal}} \quad (8)$$

yields:

$$\begin{aligned} \bar{V}^{\text{ex}} &= (\tilde{V}_A(1 + \psi(x_B)x_B)) - (\tilde{V}_A(1 + x_B\psi(x_B = 1))) \\ &= x_B\tilde{V}_A(\psi(x_B) - \psi(x_B = 1)). \end{aligned} \quad (9)$$

This gives an even simpler expression for the ideality of a solid solution. A solid solution is 'ideal', when there is no excess volume. This is achieved in eq. (9) with either $x_B = 0$ or 1 or $\tilde{V}_A = 0$. Both cases are trivial. The third option bears the critical information. If

$$\psi(x_B) = \psi(x_B = 1) \quad (10)$$

for all x_B , then a solid solution is ideal. This equation just states, that for a bulk deformation coefficient, which is independent of the composition, the molar volume of a solid solution depends linearly on the composition.

Still, two solid solutions, which are isostructural and show the same excess volume behaviour, might nevertheless structurally be of completely different mixing character. The reason is that the compositional strain-tensors $[\varphi_{ij}]$ for both solid solutions may be very different, while the bulk deformation coefficients ψ behave equally.

Note the direct derivation of the excess volume of a solid solution from the compositional strain-tensor components by using eqs (5) and (9). This allows for directly obtaining this value without an additional fit to volume data. We are aware that the choice of the end-members of the solid solution series will determine the polynomials for the lattice parameters and thus the φ_i and ψ . Provided a correctly chosen order of the polynomial, the resulting volume properties will be identical in the range of the fit uncertainties, whatever compound is denoted $x = 0$ and $x = 1$, respectively.

3 Example: $\text{Er}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$

Samples of melilite-type $\text{Er}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$ were synthesized with $\Delta x = 0.125$, $0 \leq x \leq 1$. All samples were characterized by x-ray powder diffraction and microprobe analysis and the lattice parameters obtained from Rietveld refinements of the structural model (Malinovskii and Panina, 1996) against the measured x-ray powder diffractograms. The data points were fit with a polynomial, using a standard weighted least squares method. Such a polynomial can e.g. be of the type:

$$a_i(x) = a_{i,0} [1 + (\chi_i + \xi_i x + \zeta_i x^2 + \dots)x]. \quad (11)$$

Then, $(\chi_i + \xi_i x + \zeta_i x^2 + \dots)$ is a polynomial description of the φ_i in this tetragonal case. Depending on the goodness of the fit, one must decide, what order the polynomial has to be of.

In our case, the complete tensor of compositional strain for the solid solution series reads:

$$\varphi_{ij} = \begin{pmatrix} \varphi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varphi_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varphi_{33} \end{pmatrix} \quad (12)$$

The least squares fit to the lattice parameters of $\text{Er}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$ leads to the coefficients χ_i , ξ_i and ζ_i as given in Table 1. Note that the magnitude of the effects is 10^{-2} .

The lattice parameters a_1 and a_3 versus composition x for the solid solution series are shown in Fig. 1. The bold lines represent the polynomial functions from the least squares fit. The thin line stands for the linear behaviour postulated by Vegard's rule (Vegard and Dale, 1928).

From the polynomials for φ_i we can directly give an analytical description of the corresponding ψ for the solid solutions. Taking eq. (9) we thereby obtain an expression for V^{ex} without another least squares fit for this quantity. See Fig. 2 for the excess cell volume of $\text{Er}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$. The bold line represents the polynomial fit, using the φ_{ii} from Table 1. The data points are directly calculated from the lattice parameters of the compounds at x . It can be stated that the obtained excess volume, which was derived from the anisotropic approach, is in satisfying agreement with the volume data obtained from the Rietveld refinements. The shaded region in Fig. 2 marks the estimated error for the excess volume. It was obtained from the limiting polynomials for the φ_{ii} , using 3σ for their coefficients. It can be stated that our approach yields no indication for significant asymmetry of the excess volume.

The thin line in Fig. 2 is a 'traditional' asymmetric excess function of the type $V^{\text{ex}} = W_A x(1-x)^2 + W_B x^2(1-x)$ (e.g. Hazen and Finger, 1982). The coefficients W_A , W_B were obtained from a standard least squares fit to the volume data. While W_A is not significantly non-zero, $W_B = -3.4(6)$. Fitting a 'traditional' symmetric excess function of the type $V^{\text{ex}} = W_{AB}x(1-x)$ yields $W_{AB} = -1.7(4)$. At first glance, the conclusion seems appropriate that the volume behaviour of the solid solution and consequently its thermodynamic 'character' would be better described by an asymmetric model, because the relative uncertainty for the symmetric model is larger by 50%. As can be seen from our approach, this conclusion is a fallacy, because the asymmetry is only simulated by a certain scatter in the lattice parameters. This can only be seen unambiguously in the behaviour of the individual lattice parameters. By fitting directly the excess volume, the anisotropic structural information, which carries some physical meaning, is lost. Using the bulk deformation coefficient ψ in the calculation for the excess volume prevents us from misinterpreting the volume data, because ψ still carries the information of the compositional strain-tensor $[\varphi_{ij}]$.

Switching the end-members of the solid solution series, $\text{Er}_{1-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Al}[\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_7]$, leads to values of the coefficients for φ_i as given in Table 1. Fig. 3 shows the excess volume behaviour of the solid solution series with permuted end-members. Aside from minor changes in the shape of the

Table 1 Coefficients for the tensor components φ_{11} and φ_{33} in 10^{-2} and lattice parameters $a_{i,0}$ in Å for the melilite solid solution in the settings $\text{Er}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$ and $\text{Er}_{1-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Al}[\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_7]$.

i	$\text{Er}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$		$\text{Er}_{1-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Al}[\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_7]$	
	1	3	1	3
$a_{i,0}$	7.687	5.067	7.672	5.042
χ^i	-0.06(1)	-0.76(2)	0.07(2)	0.23(7)
ξ_i	0	0	0	0
ζ_i	0	0.29(3)	0	0.29(6)

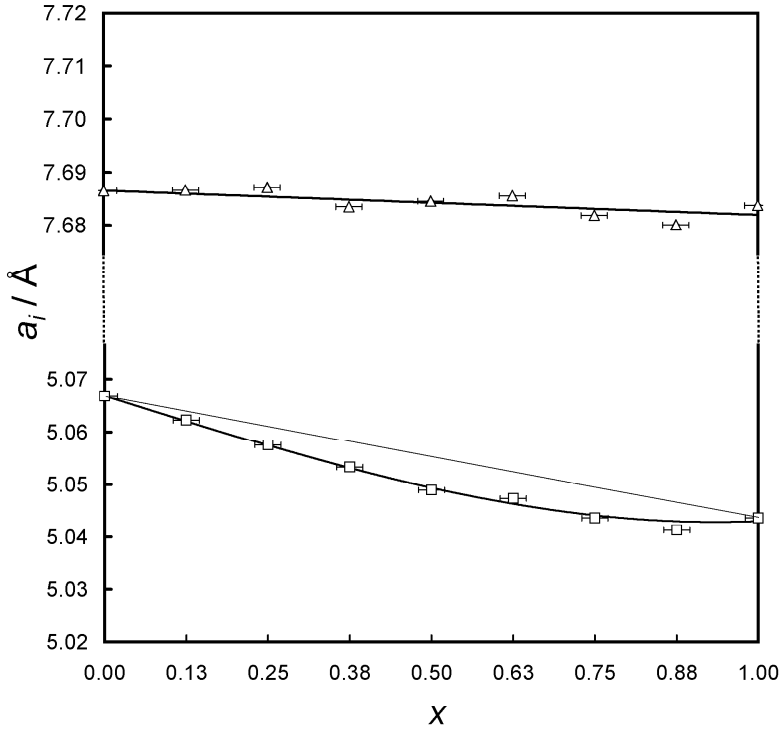


Fig. 1 Change of the lattice parameter a_1 (triangles) and a_3 (squares) of the solid solution $\text{Er}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$. Bold lines correspond to polynomial fits, while the thin lines represent a behaviour corresponding to *Vegard's rule* (Vegard and Dale, 1928). The error bars of the lattice parameters are smaller than the symbols given.

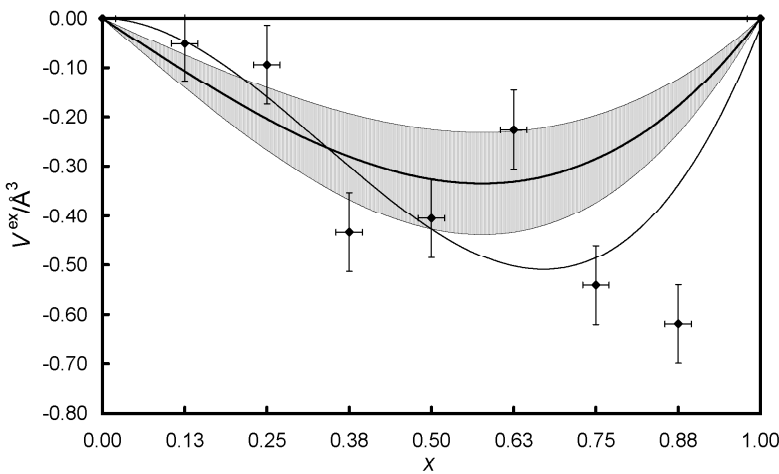


Fig. 2 Excess cell volume of the solid solutions $\text{Er}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7]$ in dependence on the composition x . The bold line corresponds to the polynomial fit using the φ_{ii} , data points are calculated from the experimentally obtained lattice parameters. The shaded region marks the estimated error-range for the excess volume. It was obtained from the limiting polynomials for the φ_{ii} , using 3σ for their coefficients. The thin line represents a 3rd-order polynomial of type $V^{\text{ex}} = W_A x(1-x)^2 + W_B x^2(1-x)$ with $W_A = 0$, $W_B = -3.4(6)$ which has been obtained by a standard weighted least squares fit to the excess volume data points.

excess volume function which are directly caused by the difference in the polynomial fits, the main statement that there is no significant asymmetry in the slightly negative excess volume of the solid solution is retained, regardless of what end-member is assigned $x = 0$. Small deviations from this are mainly caused by the uncertainties of the fit. Here, the scatter in the lattice parameters is more pronounced in the Er-rich compounds. Thus, the $a_{i,0}$ and χ_i are less well defined in the second approach, leading to higher uncertainties in the fit parameters. This is directly reflected in the broader uncertainty-range of the excess volume. We would therefore recommend to calculate and compare both approaches in order to detect 'fit artefacts'.

4 Example: Ca-free $P2_1/c$ clinopyroxenes

Angel et al. (1998) studied a solid solution series consisting of 14 synthetic Ca-free low-clinopyroxenes having space group $P2_1/c$. Inter alia, they performed x-ray powder diffraction experiments that gave the lattice parameters a_1 , a_2 , a_3 and $a_5(\beta)$ of the solid solution members. The authors performed unweighted fits to the lattice parameters of the type $a_i(x) = a_{i,0} + b \cdot x + c \cdot x^2$. Additionally, they performed another fit to the cell volume, which gave a linear relationship of the type $V(x) = V_0 + d \cdot x$. No significant excess volume could be detected.

Here, eq. (11) was used to fit the lattice parameter data given in Angel et al. (1998). The obtained coefficients for the polynomials are given in Table 2. By using the formalism as given by Schlenker et al. (1978), the strain-tensor components were obtained using the polynomial expression for the lattice parameters. The strain-tensor then was transformed to principal axes and normalized by the composition, which gave the main axes components φ_i of the tensor of compositional strain $[\varphi_{ij}]$. According to eq. (5), the bulk deformation coefficient ψ was derived and the excess volume obtained according to eq. (9). See Fig. 5 for the excess cell volume of the solid solution series across the enstatite-ferrosilite join. The bold line represents the polynomial fit, using the φ_i from Table 2. The data points are directly calculated from the lattice parameters of the compounds at x given by Angel et al. (1998). It can be stated that the obtained excess volume, which was derived from our approach, is in excellent agreement with the experimental volume data. The shaded region in Fig. 5 marks the estimated error for the excess volume. It was obtained from the limiting polynomials for the lattice parameters, using 3σ for the coefficients given in Table 2. Note, that there is no significant ($< 0.25\%$) excess volume, which is in complete agreement with the results obtained by Angel et al. (1998). A good indication for the insignificance of the excess volume hereby is that one of the limiting polynomials gives a positive, the other one a negative excess volume behaviour. Note that no additional fit, neither to the strain-tensor components, nor to the (excess) volume was needed to obtain these information. It could be shown in this section that our approach, which is mainly relying on

an extended application of the established strain-tensor concept (e.g. Ohashi and Burnham, 1973), is fully applicable to low-symmetry systems.

5 Conclusions

Using an anisotropic approach to the characterization of volume changes in solid solution processes, relying on an extended application of the established strain-tensor concept, all information is retained, which is necessary for thermodynamic calculations. The classical treatment bears the danger of misinterpreting the volume data due to non-identified artefacts in the measured lattice parameters. By our treatment, we gain the opportunity to minimize artificial effects during the thermodynamic analysis of the solid solution's volume, even for low-symmetric systems. Using only the polynomial fits for the lattice parameters to analytically derive volume properties allows for unmasking volume phenomena as non-significant, which would be significant by using the 'classical' treatment. Additionally, for low-symmetry systems the intermediate step of fitting 'derived' data like strain and volume, can be omitted.

Acknowledgements We wish to thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for financial support (De 412/27-1, 2), S. Bass and E. Kirchof for their help with some of the syntheses and H. Küppers and P. Tolédano for their kind advice. Two anonymous reviewers helped to improve the manuscript and are gratefully acknowledged.

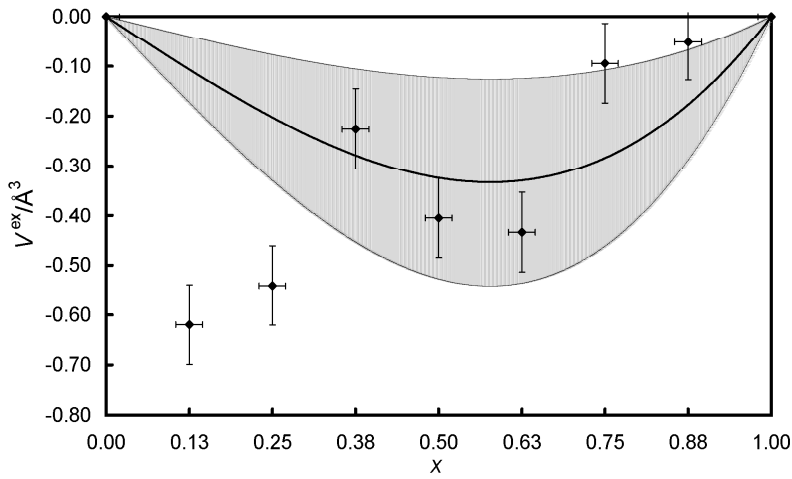


Fig. 3 Excess cell volume of the solid solution with swapped end-members, $\text{Er}_{1-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Al}[\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_7]$ in dependence on the composition x . The bold line corresponds to the polynomial fit using the φ_{ii} , data points are calculated from the experimentally obtained lattice parameters. The shaded region marks the estimated error-range for the excess volume. It was obtained from the limiting polynomials for the φ_{ii} , using 3σ for their coefficients.

Table 2 Coefficients for the polynomial fits $a_i(x) = a_{i,0} [1 + (\chi_i + \xi_i x)]$ of the lattice parameters a_i for the $P2_1/c$ low-clinopyroxene solid solutions across the enstatite-ferrosilite join.

i	1	2	3	5
$a_{i,0}$	9.607(1)Å	8.815(3)Å	5.1701(5)Å	108.349(5)°
χ_i	0.0135(7)	0.025(2)	0.0172(5)	0.0084(3)
ξ_i	-0.0029(8)	0.005(1)	-0.0043(5)	-0.0070(3)

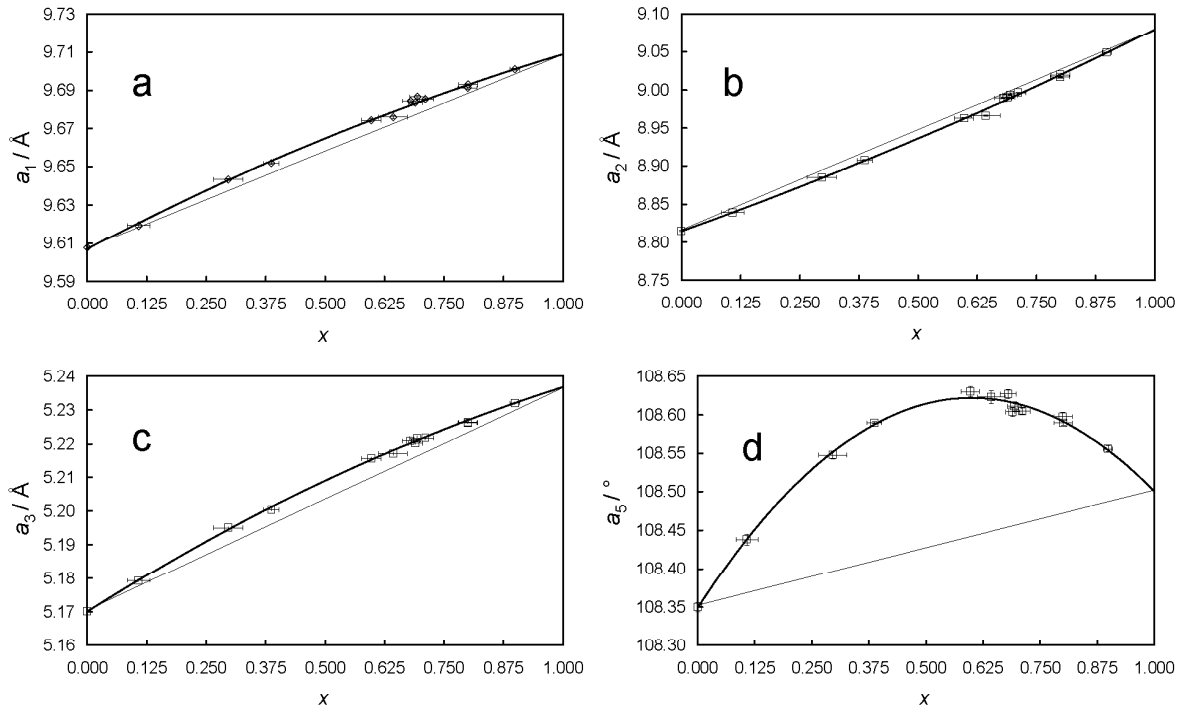


Fig. 4 Variation of the lattice parameters a_1 (a), a_2 (b), a_3 (c) and a_5 (d) of $P2_1/c$ clinopyroxenes as a function of the composition x . Data points are taken from Angel et al. (1998). Bold lines indicate the polynomial fits to the lattice parameters. Thin lines stand for a behaviour postulated by Vegard's Rule (Vegard and Dale, 1928).

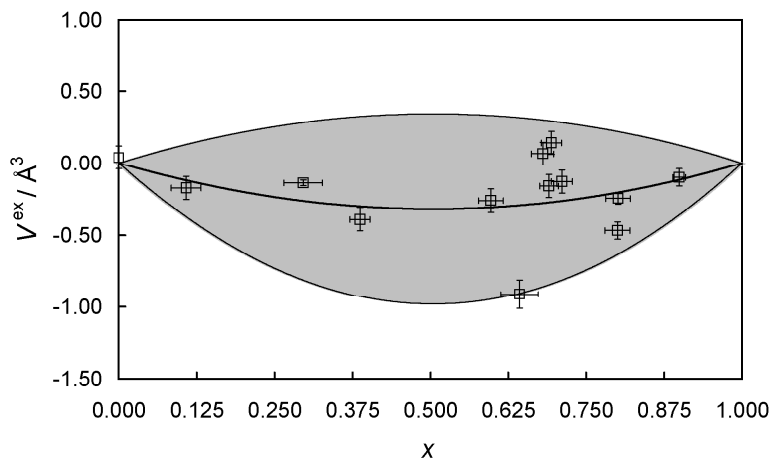


Fig. 5 Excess cell volume of the clinopyroxene solid solution in dependence on the composition x . The bold line corresponds to the polynomial fit using the φ_i , data points are calculated from the experimentally obtained lattice parameters (Angel et al. , 1998). The shaded region marks the estimated error-range for the excess volume. It was obtained from the limiting polynomials for the lattice parameters, using 3σ for their coefficients. There is no significant excess volume.

References

- Angel RJ (2000) Equations of State. in High-Temperature and High-Pressure Crystal Chemistry. vol. 41 of Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Washington, DC, pp 36-59
- Angel RJ, McCammon C, Woodland AB (1998) Structure, ordering and cation interactions in Ca-free $P2_1/c$ clinopyroxenes. Phys. Chem. Miner. 25:249-258
- Carpenter MA, Salje KH, Graeme-Barber A (1998) Spontaneous strain as a determinant of thermodynamic properties for phase transitions in minerals. Eur. J. Mineral. 10:621-691
- Carpenter MA, Salje KH (1998) Elastic anomalies in minerals due to structural phase transitions. Eur. J. Mineral. 10:693-812
- Carpenter MA (2000) Strain and Elasticity at Structural Phase Transitions in Minerals. in Transformation Processes in Minerals. vol. 39 of Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Washington, DC, pp 35-64
- Carpenter MA, Becerro AI, Seifert F (2001) Strain analysis of the phase transitions in $(\text{Ca,Sr})\text{TiO}_3$ perovskites. Am. Mineral. 86:348-363
- Hazen RM, Finger LW (1982) Comparative Crystal Chemistry. John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore
- Küppers H (2003) Thermal expansion. in International Tables for Crystallography, Vol. D, ed. A. Authier, Kluwer, Dordrecht, Boston, London, pp 99-104
- Malinovskii YuA, Panina ZV (1996) X-ray study of chromium- and boron-doped synthetic $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al Si})\text{O}_7$ gehlenites. Kristallografiya 41:240-247
- Ohashi Y, Burnham, CW (1973) Clinopyroxene Lattice Deformations: The Roles of Chemical Substitution and Temperature. Am. Mineral. 58:843-849
- Schlenker JL, Gibbs GV, Boisen Jr MB (1978) Strain-Tensor Components expressed in terms of lattice parameters. Acta Cryst. A34:52-54
- Vegard L, Dale H (1928) Untersuchungen über Mischkristalle und Legierungen. Z. Kristallogr. 67:148-162