

Verfeinerung der Kristallstruktur von synthetischem Pyrop, $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$

von ANNA ZEMANN UND J. ZEMANN

Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität, Lotzestrasse 16–18, Göttingen, Deutschland

(Eingegangen am 2. August 1960)

The crystal structure of synthetic pure pyrope has been carefully refined from $hk0$ -data up to $\sin \theta/\lambda = 1.38 \text{ \AA}^{-1}$. The parameters of Menzer (1928) are confirmed within his limits of accuracy, but are more accurately determined. The deformation of the SiO_4 tetrahedron and of the coordination octahedron around Al^{3+} is found to be distinctly greater in $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ than in grossularite (Abrahams & Geller, 1958).

Die Kristallstruktur der Granate wurde von Menzer (1928) bestimmt. Für einen natürlichen Grossular, $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$, mit nur geringen Fe_2O_3 -, MgO - und TiO_2 -Gehalten wurde kürzlich von Abrahams & Geller (1958) eine Verfeinerung durchgeführt. Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit reinem, synthetischem Pyrop, $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$, welcher von der Norton Comp., U.S.A. hergestellt wurde; für das gleiche Material hat Skinner (1956) die Gitterkonstante zu $a = 11,459 \text{ \AA}$ bestimmt. Eine Verfeinerung der Struktur von $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ schien vor allem deshalb wünschenswert, weil hier unseres Wissens der einzige Fall vorliegt, wo Magnesium gegen Sauerstoff eine 8-Koordination hat.

Experimentelles

Da an der von Menzer bestimmten Kationenverteilung kein Zweifel möglich scheint und in der Projektion parallel [001] trotz einer Projektionsdicke von über 11 \AA die Sauerstoffe gut aufgelöst sind (der nächste Abstand zwischen einem Sauerstoff und einem Kation beträgt in dieser Projektion ungefähr $0,5 \text{ \AA}$), wurde die Verfeinerung 2-dimensional durchgeführt.

Es wurden von einem isometrischen Kriställchen von ca. 0,1 mm. Durchmesser auf der integrierenden Weissenbergkamera Intensitäten mit Cu- und Mo-Strahlung gesammelt, und zwar bis $\sin \theta/\lambda = 1,38 \text{ \AA}^{-1}$. Die durch Photometrierung ermittelten Intensitäten wurden in der üblichen Weise in relative $|F_o|$ übergeführt. Zur Berechnung der Strukturamplituden wurden die Streukurven von Berghuis *et al.* (1955) verwandt, die Streukurve von Sauerstoff wurde für O^{2-} modifiziert.

Die Strukturfaktor- und Fourierberechnungen wurden auf einer IBM 650 durchgeführt.

Gang der Verfeinerung

Von Menzer (1928) wurde für einen natürlichen, mehrere Gew.% FeO und CaO enthaltenden Pyrop folgende Struktur angegeben:

	Raumgruppe:	Zellinhalt:
	$Ia3d-O_h^{10}$	$(Mg, Fe, Ca)_{24}Al_{16}(SiO_4)_{24}$
24 Mg	auf $24(c)$: $\frac{1}{8}, 0, \frac{1}{4}$ usw.	
16 Al	auf $16(a)$: $0, 0, 0$ usw.	
24 Si	auf $24(d)$: $\frac{3}{8}, 0, \frac{1}{4}$ usw.	
96 O	auf $96(h)$: x, y, z usw.	$x = 0,040 \pm 0,010$ $y = 0,055 \pm 0,010$ $z = 0,640 \pm 0,015$

Da an der prinzipiellen Richtigkeit der von Menzer angegebenen Parameter nicht gezweifelt werden brauchte, wurde die Verfeinerung von seinen Angaben aus begonnen. Nach mehreren Fourier und $(F_o - F_c)$ -Synthesen wurden folgende neue Parameter gefunden:

$$x = 0,034, y = 0,050, z = 0,654;$$

die B -Werte der Temperaturfaktoren lauten:

$$B_{Mg} = 0,3, B_{Al} = 0,2, B_{Si} = 0,2, B_O = 0,4.$$

Da in der Projektion die Mg und Si immer übereinander liegen, konnte für diese beiden Atomarten aus den $(F_o - F_c)$ -Synthesen nur ein mittlerer Temperaturfaktor ermittelt werden; plausiblerweise wurde jedoch dem Mg ein etwas grösseres und dem Si ein etwas kleineres B zugeordnet. Der R -Wert für die beobachteten $hk0$ -Reflexe berechnet sich damit zu $R = 0,087$; setzt man für die nicht beobachteten Reflexe $I = I_{\min}/3$, so erhält man für alle Reflexe $R' = 0,105$. Zum Vergleich sei angeführt, dass man mit denselben Temperaturfaktoren und den Menzer'schen Parametern folgende R -Werte erhält: $R = 0,22_0$, $R' = 0,25_0$. Mit wieder denselben Temperaturfaktoren, aber den Sauerstoffparametern, die Abrahams & Geller (1958) für Grossular bestimmt haben ($x = 0,0389$, $y = 0,0456$, $z = 0,6524$), erhält man $R = 0,14_9$ und $R' = 0,17_7$. Alle R -Werte beziehen sich auf den Bereich der $hk0$ -Reflexe bis $\sin \theta/\lambda = 1,38 \text{ \AA}^{-1}$.

Tabelle 1 gibt den Vergleich zwischen den beobachteten und berechneten Strukturamplituden für die von uns gefundenen Parameter. Die F beziehen sich auf $Mg_{24}Al_{16}(SiO_4)_{24}$; für die Berechnung der F_c wurde

Tabelle 1. Vergleich zwischen F_o und F_c

Die mit einem * versehenen F_o sind sicher durch Extinktion beeinflusst. Sie sind in der Tabelle gegenüber den ursprünglichen Werten folgendermassen erhöht: die beiden grössten F_o (8,0,0 und 8,8,0) um 20%, die drei nächst starken (4,0,0, 4,2,0 und 6,4,0) um 15% und schliesslich 8,4,0 und 10,4,0 um 10%.

h	k	F_o	F_c	h	k	F_o	F_c	h	k	F_o	F_c
4,0	300*	333		12,4	26	29		14,8	32	27	
8,0	347*	367		14,4	113	116		16,8	202	214	
12,0	99	92		16,4	101	92		18,8	21	18	
16,0	142	144		18,4	41	51		20,8	43	57	
20,0	122	126		20,4	21	16		22,8	(13)	-4	
24,0	106	119		22,4	38	40		24,8	99	99	
28,0	26	37		24,4	57	46		26,8	(11)	-1	
2,2	39	-28		26,4	53	64		28,8	34	36	
4,2	257*	258		28,4	(10)	-6		30,8	17	-14	
6,2	107	-100		30,4	45	55		10,10	123	-104	
8,2	56	-45		6,6	21	12		12,10	103	98	
10,2	100	97		8,6	(8)	10		14,10	33	-31	
12,2	153	155		10,6	52	50		16,10	(12)	10	
14,2	24	-8		12,6	121	117		18,10	(12)	-1	
16,2	32	36		14,6	18	24		20,10	79	62	
18,2	(11)	-6		16,6	27	-16		22,10	(12)	0	
20,2	102	104		18,6	21	-9		24,10	(12)	4	
22,2	(12)	13		20,6	37	43		26,10	25	26	
24,2	(12)	-1		22,6	22	-14		28,10	32	35	
26,2	29	-23		24,6	(12)	6		30,10	(5)	-8	
28,2	18	18		26,6	(11)	-1		12,12	(11)	-12	
30,2	(8)	11		28,6	56	58		14,12	111	105	
4,4	91	-79		30,6	(7)	3		16,12	108	106	
6,4	284*	304		8,8	326*	343		18,12	100	100	
8,4	213*	222		10,8	16	-12		20,12	31	-22	
10,4	191*	199		12,8	130	128		22,12	70	65	

eine Zelle gewählt, welche in bezug auf die konventionelle Aufstellung ihren Ursprung in 0, $\frac{1}{4}$, 0 hat — es ergaben sich dadurch Rechenvereinfachungen.

Die Fehlergrenze unserer Sauerstoffparameter sollte $\pm 0,001$ nicht wesentlich überschreiten, da Reflexe bis zur 30. Ordnung berücksichtigt wurden und auch für die Klasse von Reflexen, für welche sich die Streuvermögen der Al aufheben und die Streuvermögen von Mg und Si sich voll subtrahieren, der R -Wert recht niedrig liegt — man berechnet für sie $R=0,137$.

Diskussion

Die von uns gefundenen Sauerstoffparameter liegen alle innerhalb der Fehlergrenzen von Menzer (1928), erreichen diese jedoch z. T. fast. Tabelle 2 gibt die interatomaren Abstände für $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ unter Verwendung der Gitterkonstante von Skinner (1956),

Tabelle 2. Interatomare Abstände in $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ und in Grossular

	$Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ (Zemann & Zemann 1960)	Grossular nach Abrahams & Geller (1958)
Si-O (4 ×)	1,62 Å	1,64 Å
O-O (2 ×)	2,48	2,56
O-O (4 ×)	2,72	2,73
Al-O (6 ×)	1,89	1,95
O-O (6 ×)	2,64	2,71
O-O (6 ×)	2,72	2,79
Mg-O bzw. Ca-O (4 ×)	2,20	2,33
Mg-O bzw. Ca-O (4 ×)	2,35	2,49

welche wir innerhalb unserer Genauigkeitsgrenzen bestätigen konnten, und Grossular. Die Fehler in den Schwerpunktsabständen Kation-Sauerstoff sollten in Pyrop nicht $\pm 0,02$ Å überschreiten, die in den Sauerstoff-Sauerstoff-Abständen nicht 0,04 Å; die wahrscheinlichen Fehler sind geringer.

Die Si-O-Abstände in Pyrop und Grossular sind beinahe gleich, mit einer leichten und nicht völlig gesicherten Tendenz in Pyrop etwas kleiner zu sein. Die geometrische Form des SiO_4 -Tetraeders ist jedoch in Pyrop deutlich stärker verzerrt, und zwar sind die Kanten, welche gleichzeitig zum Koordinationspolyeder um Mg^{2+} gehören gegenüber Grossular verkürzt.

Der Al-O-Abstand ist eindeutig kleiner als in Grossular; auch dieses Koordinationspolyeder ist stärker verzerrt als in Grossular. Die Mg-O-Abstände sind verständlicherweise deutlich kleiner als die Ca-O-Abstände; der Unterschied zwischen den kürzeren und den längeren Metallion-Sauerstoff-Abständen beträgt jedoch wie im Grossular nur 7%, so dass man von einer 8-Koordination um Mg^{2+} sprechen muss.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die letzten ($F_o - F_c$)-Projektionen eine Andeutung für eine leichte Unordnung in der Mg^{2+} -Verteilung mit einer kleinen Abweichung von der speziellen Punktlage 24(c) geben. Tatsächlich konnte durch eine statistische Verteilung der 24 Mg^{2+} auf die 96-zählige Punktlage 96(h) x, y, z usw. mit $x=0,125$, $y=0,003$ und $z=0,253$ (also einer Abweichung von der speziellen Punktlage 24(c) $\frac{1}{8}, 0, \frac{1}{4}$ in zwei Richtungen um 0,003) eine Verbesserung der R -Werte auf $R=0,084$ und $R'=0,103$ erzielt werden. Obwohl eine solche statistische Verteilung sehr plau-

sibel ist, da die gefundene Koordination um Mg^{2+} zumindest für Atmosphären-Druck aussergewöhnlich gross ist, so möchten wir doch in der sehr geringfügigen Verbesserung der Übereinstimmung zwischen F_o und F_c nur einen Hinweis, nicht jedoch einen Beweis für eine solche Verteilung der Magnesiumionen sehen.

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. Cl. Frondel, Harvard University, für die freundliche Überlassung des Arbeitsmaterials, den Herren Prof. Dr. G. A. Jeffrey und Dr. R. Shono für die Überlassung von IBM

650-Programmen und der Deutschen Forschungsmeinschaft für grosszügige Unterstützung.

Literatur

- ABRAHAMS, S. C. & GELLER, S. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 437.
 BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
 MENZER, G. (1928). *Z. Kristallogr.* **69**, 300.
 SKINNER, B. J. (1956). *Amer. Min.* **41**, 428.

Acta Cryst. (1961). **14**, 837

Structure de U_4O_9

PAR B. BELBEOCH, C. PIEKARSKI ET P. PÉRIO

Centre d'Études Nucléaires de Saclay (Seine et Oise), France

(Reçu le 17 Octobre 1960 et revisé le 3 Novembre 1960)

The structure of U_4O_9 has been determined by X-rays on single crystals and powder photographs.

The space group is $I\bar{4}3d$ with $a = 4a_0 = 21.77 \text{ \AA}$.

L'existence d'une phase plus riche en oxygène mais de structure apparentée à UO_2 a été signalée la première fois par Alberman & Anderson (1949) sous la désignation $UO_2\beta$. Sa composition a été précisée ultérieurement par Héring & Périot (1952) comme étant $UO_{2,25}$ ou U_4O_9 , désignation actuellement conservée. Tous les auteurs s'accordent à considérer U_4O_9 , dont la pseudo-maille est plus petite que celle de UO_2 (5,443 contre 5,468 Å) comme composé interstitiel d'oxygène. Nos dernières mesures de densité sur des échantillons préparés avec le plus grand soin ($D = 11,20 \pm 0,02$) confirment entièrement ce point.

Les seules positions interstitielles disponibles dans la structure type CaF_2 de UO_2 sont les 4 sites octaédriques $\frac{1}{2}, 0, 0$ et $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. Alors que les données de RX étaient insuffisantes pour préciser la position occupée par l'oxygène excédentaire, Héring & Périot avaient proposé une structure ordonnée normale faisant passer de la maille c.f.c. de UO_2 à une maille primitive U_4O_9 par occupation sélective d'un site unique arbitrairement considéré comme le centre du cube $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.

Études sur poudre

Nos premières études par diffraction de neutrons nous amenaient en 1957 à abandonner définitivement cette hypothèse. L'échantillon utilisé avait été préparé par oxydation ménagée à basse température jusqu'à composition globale voulue, suivie de recuits d'homogénéisation à températures croissantes jusqu'à 500 °C. et

enfin d'un recuit de recristallisation en enceinte scellée (SiO_2) pendant 48 heures à 1100 °C. Avec ce même échantillon nous avons récemment observé sur des spectres X une série extrêmement riche de raies de surstructure très fines (Fig. 1). Ces raies très faibles présentaient une intensité croissante vers les grands angles: ce fait et leur présence systématique dans les spectres d'autres échantillons obtenus par oxydation directe entre 1000 et 1100 °C. en enceintes scellées sous la pression d'équilibre du mélange $U_4O_9 + UO_{2,6}$, nous a confirmé qu'elles étaient bien dues à la structure de U_4O_9 . Le facteur de diffusion de l'oxygène convergeant très rapidement, il fallait les attribuer au réseau des atomes d'uranium. D'autre part leur absence aux petits angles suggérait de les attribuer essentiellement à de légers déplacements des U par rapport à la position idéale occupée dans UO_2 . Ceci confirmait l'hypothèse de la présence d'oxygène interstitiel. La détermination de la maille réelle exige une précision à la limite des possibilités des diagrammes de poudre.

Nous avons très rapidement éliminé la maille cubique d'arête $2a_0$. A cette époque, une maille quadratique, $a'_1 = a'_2 = 2a/\sqrt{2}$, $c = 2a$ a été proposée par Andrensen (1959). Cette maille permettait effectivement d'indexer normalement toutes les raies relevées. Cependant, on doit observer qu'il n'y a, même aux plus grands angles, aucune trace d'élargissement suggérant une quelconque déformation quadratique (Fig. 2). Nous avons vérifié qu'il en est de même dans tout l'intervalle de température de -170 à +300 °C.