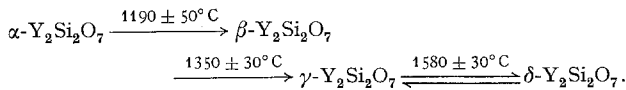


experiments essentially confirm the results of other authors on the polymorphism of $Y_2Si_2O_7$ and provide new crystal data on the α -phase and a complete set of cell data for all 4 polymorphic forms, based on constant experimental conditions. Crystal data given so far are incomplete and scattered throughout the literature.

Samples of the 4 polymorphs of $Y_2Si_2O_7$ were prepared by solid state reaction of the oxides at temperatures of 1000–1760 °C in air. The starting material was purified kieselguhr (99.92%, structurally high cristobalite) and C-type Y_2O_3 (99.9%). The chemical composition of the disilicate was confirmed by a microprobe study. An investigation of the transition temperatures of the 4 phases in a "Mettler Thermo-analyzer" under various conditions ascertained the type of first-order transition for all of them. No DTA signal was observed with the 20 μ V full-scale sensitivity of PtRh 10/Pt thermocouple. Based on stepwise heating experiments (25 °C/24 h), the following transition temperatures were obtained:



The compound melts incongruently at 1790 ± 50 °C. Single crystals of up to 0.2 mm of β -, γ -, δ - $Y_2Si_2O_7$ were grown without any flux by sintering the compound at suitable temperatures. Space groups of these crystals were redetermined from $MoK\alpha$ precession photographs. Cell dimensions were refined on base of Guinier- $FeK\alpha_1$ powder data. α - $Y_2Si_2O_7$ was found to be isostructural with the low form of (Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) $_2Si_2O_7$, which is triclinic in terms of single crystal work [7]. α - $Y_2Si_2O_7$ was often observed accompanied by the other phases and $Y_2SiO_5 + SiO_2$. The pure phase, however, was easily obtained by admixing of about 5% isostructural $Dy_2Si_2O_7$.

The author thanks Professor Laves for his interest in this work, Owens-Illinois, Inc., Toledo, for financial support and the Stiftung Volkswagenwerk for the use of a thermobalance.

Received December 23, 1969

- [1] Batalieva, N. G., et al.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 173, 339 (1967). — [2] Batalieva, N. G., et al.: ibid. 176, 1146 (1967). — [3] Ito, J., Johnson, H.: Amer. Min. 53, 1940 (1968). — [4] Gomes de Mesquita, A. H., Bril, A.: Mat. Res. Bull. 4, 643 (1969). — [5] Batalieva, N. G., Pyatenko, Yu. A.: Zhurn. Strukturn. Khim. 8, 548 (1967). — [6] Smolin, Yu. I., Shepelev, Yu. F.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat. 3, 1034 (1967). — [7] Felsche, J.: J. Less-Common Metals (in press) (1970).

On the Domains of Anorthite

M. CZANK, F. LAVES and H. SCHULZ

Institut für Kristallographie und Petrographie
ETH, Zürich (Switzerland)

Single crystal photographs of anorthite show two types of superstructure reflections [1], b -reflections ($h+k=2n+1$, $l=2n+1$) and c -reflections ($h+k+l=2n+1$) in addition to the main-reflections (a -reflections, $h+k=2n$, $l=2n$).

The intensity shows temperature dependence: 1) a - and b -reflections increase and decrease differently in intensity up to the melting point. Strong changes in intensity at about 230 °C point to a structural transformation of higher order (cf. Fig. 1). — 2) The intensity of the c -reflections decreases with increasing temperature under simultaneous increase of diffuseness. It was earlier estimated on precession photographs that their intensity is almost zero at 230 °C, and zero at 400 °C [2]. This would have meant the structure becomes "body-centered" at 400 °C. — 3) This is in contrast to our new measurements on a single crystal diffractometer which proved that some of the strongest c -reflections can be observed up to 1500 °C (cf. Fig. 1). Their integral intensity I shows as a function of the temperature T : $d^3I/dT^3=0$ at $T_1=110$ °C and $T_2=230$ °C.

NMR-measurements at different temperatures showed the following results [3]: 4) 8 different Al-positions exist below 220 °C, 4 different Al-positions above 250 °C. — 5) In the temperature range 220–250 °C no specific positions can be observed.

From these results we draw the following conclusions: a) Big single crystals (larger than appr. 1000 Å) with primitive

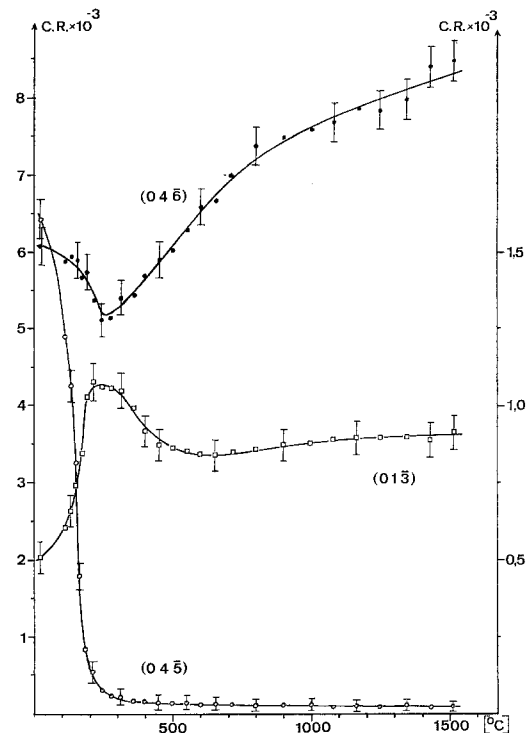


Fig. 1. Temperature dependence of an a -, b - and c -reflection. The ordinate on the left side belongs to the a -, c -reflections, the ordinate on the right side to the b -reflection. The marked errors are equal to three times the standard deviation of the counting statistics.

structure exist at room temperature. If the orientation of the domains is related to a proper coordinate system, the zero-point of the primitive cells of a domain can have the coordinates 000 (domains A), or $1/2\ 1/2\ 1/2$ (domains B). — b) With increasing temperature B -domains arise in A -domains and vice versa. The intensity diminution of the c -reflections is a function of the number of the domains A and B or of the ratio A/B -boundaries to the volume of the domains. — c) The transformation primitive to body-centered starts at 110 °C and is nearly finished at 230 °C. (A truly body-centered structure is only approached with rising temperature but does not exist below the melting point 1540 °C).

Received January 26, 1970

- [1] Laves, F., Goldsmith, J. R.: Acta Crystallogr. 7, 131 (1954). — [2] Brown, W. L., Hoffmann, W., Laves, F.: Naturwissenschaften 50, 221 (1963). — [3] Brinkmann, D., Staehli, J. L.: Helv. Phys. Acta 41, 424 (1968).

Neutronenbeugungsuntersuchung der Atomverteilung von $Mg_{17}Al_{12}$

PENELOPE SCHOBINGER-PAPAMANTELLOS und PETER FISCHER

Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH,
Zürich, und Delegation AF, Eidgenössisches Institut
für Reaktorforschung, Würenlingen/Schweiz

Die im mittleren Bereich des technisch so bedeutsamen Al-Mg-Systems auftretende intermetallische Phase $Mg_{17}Al_{12}$ [1] ist von Interesse, weil sie bisher die einzige, keine Übergangsmetalle enthaltende Verbindung ist, die im α -Mn-Typ, d. h. kubisch mit der Raumgruppe $I\bar{4}3m$ und mit 58 Atomen in der Elementarzelle kristallisiert. Durch Röntgenuntersuchungen konnten keine Aufschlüsse über die Atomverteilung auf die 4 Punktlagen dieser Struktur erhalten werden, da beide Atomarten praktisch dasselbe Streuvermögen besitzen. Laves u. Mitarb. [1] haben auf Grund strukturchemischer Überlegungen eine geordnete Struktur vorgeschlagen.

Dank den ziemlich unterschiedlichen Neutronenstreumplituden — $0,52 \times 10^{-12}$ cm von Mg und $0,35 \times 10^{-12}$ cm von Al — konnten diese Modellvorstellungen durch Neutronenbeugungsuntersuchungen geprüft werden.

Die Messungen wurden an einer polykristallinen, zylindrischen Probe der Zusammensetzung $Mg_{17}Al_{12}$ mit der Gitterkonstante $a = 10,543_8 \text{ \AA}$ auf dem Zweikreis-Neutronendiffraktometer am Reaktor DIORIT in Würenlingen durchgeführt. Als Monochromator diente Al(311), die Wellenlänge betrug $1,106_6 \text{ \AA}$, und es wurde bis zu $2\theta = 62^\circ$ gemessen.

Aus den 44 beobachteten Intensitäten wurden insgesamt 10 Parameter (5 Ortsparameter, 4 Streuamplituden und 1 isotroper Temperaturfaktor) verfeinert. Das verwendete Programm nach der Methode der kleinsten Quadrate [2] gestattet es, überlappende und zusammenfallende Reflexe zu verwenden, d. h. die berechneten Intensitäten beruhen auf dem Quadrat des Strukturformfaktors und enthalten den Lorentz-Faktor und die Pulvermultiplizität.

Der erhaltene gewichtete R -Wert, definiert als

$$\sqrt{\frac{\sum_{\omega} [w(Y_{\text{beob}} - \sum_i Y_{\text{ber},i})]^2}{\sum_{\omega} (w Y_{\text{beob}})^2}}$$

mit $w_{\omega} = 1/\Delta Y_{\text{beob}}$ beträgt $0,063$.

Die endgültigen Parameterwerte sind für:

			$b \times 10^{-12} \text{ cm}$
2 Mg _I	in 2(a):		$0,527 \pm 0,064$
8 Mg _{II}	in 8(c):		
	$x = y = z = 0,3240 \pm 0,0015$		$0,507 \pm 0,032$
24 Mg _{III}	in 24(g):		
	$x = y = 0,3582 \pm 0,0008,$		$0,524 \pm 0,012$
	$z = 0,0393 \pm 0,0014$		
24 Al	in 24(g):		
	$x = y = 0,0954 \pm 0,0014,$		$0,343 \pm 0,009$
	$z = 0,2725 \pm 0,0019$		

Der mittlere Temperaturfaktor ist $(1,33 \pm 0,129) \text{ \AA}$ und der Skalenfaktor $1,509$. Die Lageparameter weichen bis $\pm 0,005$ von der α -Mn-Struktur ab [3]. Aus den verfeinerten Atomformfaktoren geht hervor, daß die 24 Aluminiumatome tatsächlich die von Laves u. Mitarb. vorgeschlagenen Punktlagen 24(g) einnehmen, so daß die Struktur als vollkommen geordnet zu betrachten ist.

Daraus kann vermutet werden, daß bei dieser Phase die Atomverteilung wesentlich durch die Atomradien bestimmt ist.

Prof. F. Laves und Prof. A. Niggli danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit und Prof. W. Hälgl für die Förderung der Zusammenarbeit. Ebenfalls sei Dr. E. Kaldis bestens dafür gedankt, daß er die Benützung der für die synthetische Arbeit erforderlichen Einrichtungen ermöglichte.

Eingegangen am 29. Dezember 1969 und 16. Januar 1970

[1] Laves, F., Löhberg, K., Rahlfs, P.: Nachr. Gött. Ges. d. Wiss., Math.-Phys. Kl. 67 (1934). — [2] Modifizierte Version des Programmes von W. R. Busing und H. A. Levy, IUCR World List of Crystallographic Computer Programs, 1st edition (1962), No. 360. — [3] Kasper, J. S., Roberts, B. W.: Phys. Rev. 101, 537 (1956).

Hochtemperatur-Lanthanborat

ein neuer $A[XO_3]$ -Strukturtyp

R. BÖHLHOFF, H. U. BAMBAUER und W. HOFFMANN

Institut für Mineralogie der Universität Münster

Von [1—3] wurde die Hochtemperaturform des $LaBO_3$ beschrieben (Umwandlungstemperatur, d -Werte, optische Daten). Durch Schmelzkristallisation bei 1660°C und Abschrecken konnten jetzt von diesem H- $LaBO_3$ farblose, monokline, nach $\{20\bar{1}\}$ plättchenförmige Kristalle für die Strukturbestimmung gewonnen werden. Spaltbarkeit: $\{20\bar{1}\}$ vv, $\{21\bar{1}\}$ d; Raumgruppe: $P2_1/m$; Gitterkonstanten aus Guinier-Aufnahmen verfeinert: $a = 6,348 \text{ \AA}$, $b = 5,084 \text{ \AA}$, $c = 4,186 \text{ \AA}$, $\beta = 107,89^\circ$; Dichte: $D_{\text{pykn}} = 5,06 \text{ g cm}^{-3}$; $Z = 2$. Intensitätsmessung: 663 von Null verschiedene Reflexe wurden photometrisch aus integrierten Weissenberg-Aufnahmen mit b als Drehachse gemessen. Die Struktur wurde mit dreidimensionalen Patterson- und Fouriersynthesen gelöst. In der Tabelle sind die Atomparameter nach Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren bis auf $R = 11,8\%$ zusammengestellt. Ein merklicher Absorptionseinfluß wurde nicht korrigiert.

10 Naturwissenschaften 1970

Tabelle. Atomparameter von Hochtemperatur- $LaBO_3$

Atom	x	y	z
La	0,776	0,250	0,620
B	0,257	0,250	0,002
O(1)	0,380	0,250	0,319
O(2)	0,174	0,020	0,839

Sechs isolierte, planare $[BO_3]$ -Gruppen umgeben La mit 9er Sauerstoffkoordination (Fig. 1). Daraus lassen sich einfache Verwandtschaftsbeziehungen zur Tieftemperaturmodifikation des $LaBO_3$ (Aragonit-Typ) herleiten.

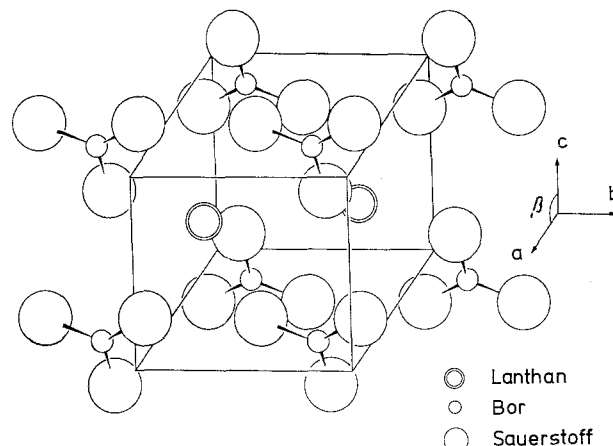


Fig. 1. Die Struktur des Hochtemperatur- $LaBO_3$

Eine ausführliche Veröffentlichung ist in der Zeitschrift für Kristallographie vorgesehen.

Eingegangen am 16. Januar 1970

[1] Keith, M. L., Roy, R.: Am. Mineral. 39, 1 (1954). — [2] Levin, E. M., Robbins, C. R., Waring, J. L.: J. Am. Ceram. Soc. 44, 87 (1961). — [3] Levin, E. M., Roth, R. S., Martin, J. B.: Am. Mineral. 46, 1030 (1961).

Die Kristallstruktur des $La[B_3O_6]$

ein neuer Ketten-Borat-Typ

J. ST. YSKER und W. HOFFMANN

Institut für Mineralogie der Universität Münster

Für die früher beschriebenen isotypen Borate Seltener Erden $SE[B_3O_6]$ mit $SE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$ [1] wurde am $La[B_3O_6]$ die Kristallstruktur bestimmt (Raumgruppe: $I2/a$; $a = 7,956 \text{ \AA}$, $b = 8,161 \text{ \AA}$, $c = 6,499 \text{ \AA}$, $\beta = 93,63^\circ$; $Z = 4$). Die Struktur wurde aus Pattersonprojektionen auf (100) und (001) über Minimumfunktionen gefunden. Die Verfeinerung bis auf $R = 5,1\%$ und einen Gesamttemperaturfaktor mit $B = 0,30$ führte zu den Atomkoordinaten der Tabelle.

Tabelle. Atomkoordinaten von $La[B_3O_6]$

Atom	x	y	z
La	0,250	0,051	0,000
B(1)	0,250	0,019	0,500
B(2)	0,522	0,184	0,609
O(1)	0,145	0,135	0,369
O(2)	0,547	0,166	0,044
O(3)	0,647	0,064	0,640

BO_4 -Tetraeder werden über zwei planare BO_3 -Gruppen zu endlosen $[B_3O_6]_{\infty}$ -Ketten ($4\Delta - 2\Box$) $_{\infty}$ [2] verknüpft (Fig. 1), die in Richtung der a -Achse verlaufen. Es handelt sich dabei