

DK 548.73:548.313.2:539.22:536.413.2:666.113.2.431'28

## Anisotrope Wärmedehnung und Mischkristallbildung einiger Verbindungen des ternären Systems BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Teil II<sup>1)</sup>. Messungen an Strukturen mit dreidimensionaler Verknüpfung von (Si, Al)O<sub>4</sub>-Tetraedern und Modellvorstellungen über deren Wärmedehnungsanisotropie

Von GEORG OEHLSCHEGEL, ANDREAS KOCKEL und ALBRECHT BIEDL<sup>2)</sup>, Bochum

(Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie der Ruhr-Universität, Bochum)

(Eingegangen am 10. September 1973)

Die Wärmedehnungskoeffizienten der Verbindungen BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Ba<sub>13</sub>Al<sub>22</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>66</sub> und Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub> wurden röntgenografisch mit Guiniermethoden bestimmt (Werte zwischen 3·10<sup>-6</sup>/°C und 13·10<sup>-6</sup>/°C).

Völlig expandierte Gerüststrukturen besitzen eine geringe Wärmedehnung, lockere Packungsfolgen Kation/Anion lassen mittlere Wärmedehnungskoeffizienten um 8·10<sup>-6</sup>/°C erwarten. Eindimensional beschreibbare Anordnungen von Tetraederverknüpfungen (z. B. Band- und Schichtsilicate der

allgemeinen Formel Ba<sub>n+1</sub>Si<sub>2n</sub>O<sub>5n+1</sub>) zeigen mit zunehmendem Kondensationsgrad zunehmend stärkere Wärmedehnungskoeffizienten bis 30·10<sup>-6</sup>/°C.

Bei der Kristallisation aus ternären Gläsern ≤ 1000 °C treten metastabile Mischbarkeiten auf, die zu Eigenschaftsänderungen führen (Unterdrückung von Transformationen). BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> baut bei Temperaturen > 1300 °C geringe Mengen von SiO<sub>2</sub> isomorph ins Gitter ein.

### Anisotropic thermal expansion and solid solutions of some compounds in the system BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Part II. Measurements on structures having three dimensional links between (Si,Al)O<sub>4</sub> tetrahedra and model considerations concerning their anisotropic thermal expansion

The thermal expansion coefficients of the compounds BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Ba<sub>13</sub>Al<sub>22</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>66</sub> and Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub> were determined by the Guinier X-ray method; values lay between 3 and 13·10<sup>-6</sup>/°C.

Fully expanded lattice structures possess low thermal expansions, less well ordered cation/anion sequences have average coefficients of around 8·10<sup>-6</sup>/°C. One dimensional arrangements of tetrahedral links (e.g. chain and layer sili-

cates of general formula Ba<sub>n+1</sub>Si<sub>2n</sub>O<sub>5n+1</sub>) showing steadily increasing thermal expansion (up to 30·10<sup>-6</sup>/°C) as the degree of condensation increases.

Crystallization of ternary glasses at ≤ 1000 °C produces metastable immiscibility which affects the properties (e.g. lowering of transformations). Above 1300 °C BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> includes small proportions of SiO<sub>2</sub> isomorphically in the lattice.

### Dilatation thermique anisotrope et formation de cristaux mixtes dans quelques composés du système ternaire BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. 2ème partie. Mesures des structures à liaison tridimensionnelle des tétraèdres (Si,Al)O<sub>4</sub> et représentation sur modèles utilisant leur anisotropie de dilatation thermique

On détermine radiographiquement, par les méthodes de Guinier, les coefficients de dilatation thermique des composés BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Ba<sub>13</sub>Al<sub>22</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>66</sub> et Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub> (les valeurs se situent entre 3·10<sup>-6</sup>/°C et 13·10<sup>-6</sup>/°C).

Les structures entièrement expansées des squelettes montrent une dilatation thermique faible. En outre, le faible degré de tassement cations/anions laisse supposer des coefficients de dilatation thermique moyens se situant aux alentours de 8·10<sup>-6</sup>/°C. Les arrangements en liaisons tétraédriques que l'on peut décrire de manière unidimensionnelle (par

exemple: les silicates en bandes et en couches de la formule générale Ba<sub>n+1</sub>Si<sub>2n</sub>O<sub>5n+1</sub>) possèdent des coefficients de dilatation thermique plus élevés, qui peuvent atteindre 30·10<sup>-6</sup>/°C lorsque le degré de condensation augmente.

Lors de la cristallisation de verres ternaires à des températures ≤ 1000 °C, des miscibilités métastables apparaissent, qui conduisent à des modifications de propriétés (suppression des transformations). Aux températures > 1300 °C, le BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> introduit de faibles quantités de SiO<sub>2</sub> par voie isomorphe dans le réseau.

#### 4. Gerüststrukturen

##### 4.1. BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

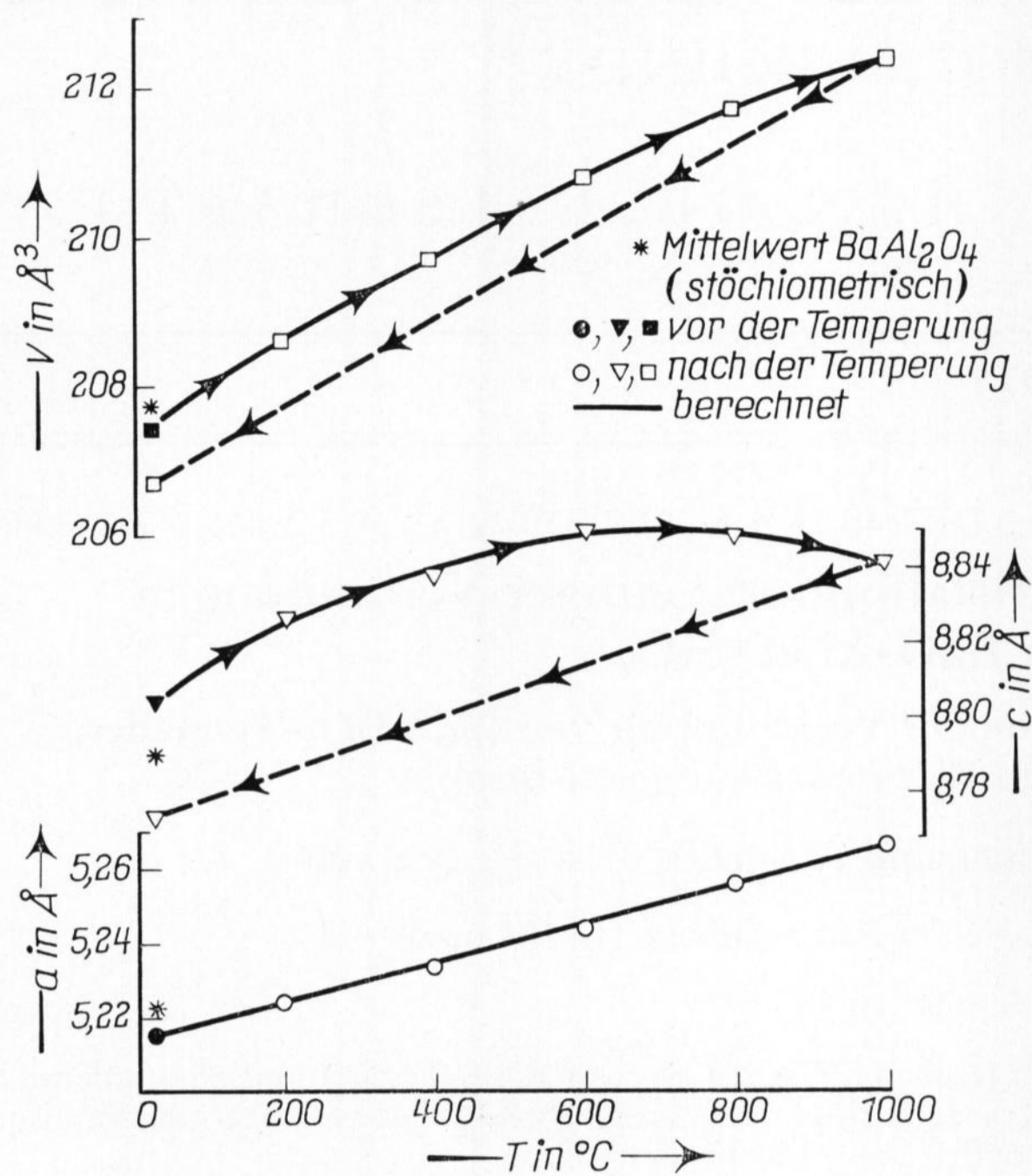
Die Struktur beschreiben PERROTTA und SMITH [33] als dem Hoch-Tridymit ähnlich. Die AlO<sub>4</sub>-Tetraeder bilden ein lockeres Gerüst, in dem je ein Barium von 10 Sauerstoffatomen umgeben wird. Bild 9 zeigt die Wärmedehnung von BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, das aus einer ternären, SiO<sub>2</sub>-haltigen Schmelze bei 1500 °C kristallisierte.

In Richtung [100] wurde ein WDK errechnet, der einer lockeren Barium-/Sauerstoffpackung entspricht

(Tabelle 6). Die Ausdehnung kann streng linear beschrieben werden. Die Gitterkonstante „c“ hingegen erreicht nach erfolgter Temperung nicht wieder ihren Ausgangswert bei 25 °C. Das kann durch eine Siliciumaufnahme aus dem zur Verringerung der Absorption zugemischtem SiO<sub>2</sub>-Glas gedeutet werden. Einen Anhaltspunkt für den wirklichen WDK geben die Anfangssteigung (von 25 auf 400 °C: α<sub>c</sub> = 11·10<sup>-6</sup>/°C) und die Extrapolation von 1000 °C zurück auf die Gitter-

<sup>1)</sup> Teil I. Glastechn. Ber. 47 (1974) Nr. 2, S. 24–30.

<sup>2)</sup> Jetzt Rechenzentrum der TU Berlin.

Bild 9. Wärmedehnung von  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ .

konstante nach der Temperung (von 1000 auf 25 °C:  $\alpha_c = 8 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ). Diese Näherungswerte entsprechen dem Meßwert der Richtung [100] und deuten, wie auch die in gleicher Weise bestimmten Näherungswerte des Volumens, auf eine lockere Packung gleich großer Atome, bei der die Lückenbesetzung durch Aluminium kaum Einfluß gewinnt.

Tabelle 7 gibt eine Zusammenfassung der bisher bestimmten Gitterkonstanten für „reines  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ “. Die Literaturwerte schwanken so stark, daß nach [33] „strukturell nicht identische“ Verbindungen oder aber

Tabelle 6. Wärmedehnungskoeffizient von  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ 

	$\alpha \cdot 10^{-6}$ in $^\circ\text{C}^{-1}$	r	$\Delta t$ in $^\circ\text{C}$
Richtung a	$9,8 \pm 0,3$	0,999	25 bis 1000
Richtung c	$11 \pm 3$	0,98	25 bis 400
	$-3 \pm 3$	0,85	600 bis 1000
	8	—	1000 bis 25
Volumen der Elementarzelle	$29 \pm 3$	0,996	25 bis 400
	$19 \pm 2$	0,993	600 bis 1000
	28	—	1000 bis 25

Tabelle 7. Mischkristallbildung von  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ 

	Anzahl der Proben	a in $\text{Å} \pm \sigma_{\bar{x}}$	c in $\text{Å} \pm \sigma_{\bar{x}}$	V in $\text{Å}^3 \pm \sigma_{\bar{x}}$
WALLMARK und WESTGREN [34]		5,209	8,761	205,9
GLASSER und DENT GLASSER [35]		5,228	8,756	207,3
DO DINH und DURIF [36]		$5,209 \pm 3$	$8,761 \pm 5$	205,9
DO DINH und BERTAUT [37]		$5,227 \pm 3$	$8,802 \pm 4$	208,3
NBS, ASTM 17-306 [38]		5,2241	8,7947	207,9
UCHIKAWA und TSUKIYAMA [39]		5,224	8,777	207,4
PERROTTA und SMITH [33]		$5,218 \pm 1$	$8,781 \pm 3$	207,1
Mittelwert Überschuß $\text{Al}_2\text{O}_3$	6	$5,2228 \pm 3$	$8,7894 \pm 11$	$207,63 \pm 5$
Mittelwert Überschuß BaO	2	5,2241	8,7961	207,90
Mittelwert Überschuß $\text{SiO}_2$ , 1500 °C	6	$5,2171 \pm 6$	$8,8015 \pm 11$	$207,46 \pm 6$
Mittelwert Überschuß $\text{SiO}_2$ , 1600 °C	2	5,2147	8,7955	207,13
Stöchiometrische Einwaage	4	$5,2228 \pm 1$	$8,7911 \pm 4$	$207,67 \pm 1$

„Stapelfehler in [001]“ als Erklärung angegeben werden. Messungen der Autoren zeigen, daß ein Überschuß von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Temperaturintervall 1250 bis 1660 °C keinen Einfluß auf die Zelldimensionen der kristallisierenden Verbindung ausübt. Ein Überschuß an BaO ergibt geringe, nicht signifikante Abweichungen. Die von den Autoren für stöchiometrisches  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  angegebenen Gitterkonstanten entsprechen etwa den Werten des Nat.Bur.Stand. [38] (ASTM 17-306).

Bild 10 und Tabelle 7 zeigen, daß mit steigender Kristallisationstemperatur des  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  aus ternären,  $\text{SiO}_2$ -haltigen Schmelzen sowohl die Gitterkonstante „a“ bis 0,16% als auch das Volumen bis 0,26% stetig gegenüber den Meßwerten des stöchiometrischen  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  abnehmen. Das kann durch Aufnahme von  $\text{SiO}_2$  (Verringerung des Volumens durch geringeren Raumbedarf der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder) und damit als Mischkristallbildung geringen Umfangs erklärt werden. Die gesinterten Proben sind in der Regel bläulich oder grünlich gefärbt. Ein Ladungsausgleich über Farbzentren kann also stattfinden.

Elektronenmikrosondenanalysen von Kristallen, die bei 1500 °C/8d aus ternärer,  $\text{SiO}_2$ -haltiger Schmelze kristallisieren, haben geringe  $\text{SiO}_2$ -Gehalte ergeben. Allerdings variieren die in Tabelle 8 angegebenen Durchschnittsgehalte von Kristall zu Kristall.

Bild 10 zeigt, daß der Einbau von  $\text{SiO}_2$  für Festkörperreaktionen aus den Ausgangskomponenten Quarz,  $\text{BaCO}_3$  und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  erst ab 1350 °C sichtbar wird. Zwischen 1350 und 1400 °C, also knapp unterhalb der Temperatur des ersten Auftretens stabiler ternärer Schmelze, variieren die Gitterkonstanten „c“ sehr stark. Das kann wiederum auf Substitutionsfehler von Aluminium durch Silicium der Nahordnung der Umgebung zurückgeführt werden. Die geringen Diffusionsgeschwindigkeiten reichen nicht aus, um diese Baufehler auszuschalten. Erst bei Kristallisationstemperaturen oberhalb von 1500 °C wird nach mehreren Tagen ein Gleichgewichtszustand erreicht.

#### 4.2. $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$

ARAMAKI und ROY [40] geben als  $\text{SiO}_2$ -reichstes Endglied einer Mullit-Mischkristallreihe eine Zusammensetzung von  $60 \pm 1$  Mol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  an, die der Formel  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  entspricht. Bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt kristallisieren Mischkristalle bis zur Zusammensetzung 63 Mol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , metastabil können

Mullite bis über 67 Mol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthalten. Nach den Angaben bei HARIYA, DOLLASE und KENNEDY [41] wird nur die Gitterkonstante „a“ mit zunehmendem Aluminiumgehalt größer, „b“ und „c“ bleiben konstant. Abweichungen von diesem Prinzip werden auf Ordnung/Unordnung zurückgeführt.

DUROVIC [42] und BURNHAM [43] beschreiben Strukturen von zwei aluminiumreichen Gliedern dieser Mischkristallreihe. Ketten von  $\text{AlO}_6$ -Oktaedern parallel [001] werden durch  $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ -Tetraeder seitlich verknüpft. Im Gegensatz zum Sillimanit sind diese  $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ -Tetraeder ungeordnet besetzt, der Aluminiumüberschuß erfordert ein Sauerstoffdefizit. In der offenen Gerüststruktur des Mullits, in dem die Besetzung der  $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ -Tetraeder von Elementarzelle zu Elementarzelle verschieden sein kann, ist keine der kristallografischen Hauptrichtungen durch extreme Packungsfolgen ausgezeichnet. Man kann deshalb für den WDK Werte zwischen  $8 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$  ( $\text{AlO}_6$ -Oktaeder) und  $-1 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$  ( $\text{SiO}_4$ -Gerüst, H-Quarz) sowie eine nur geringe Anisotropie erwarten. Die in Tabelle 9 und Bild 11 angegebenen Meßwerte stimmen gut mit dieser Vorstellung und mit dem von MAZDIYASNI und BROWN [44] bestimmten mittleren linearen WDK von  $5,6 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$  für  $\Delta t = 25$  bis  $1500^\circ\text{C}$  (Dilatometer) überein. Den etwas geringeren WDK parallel [100] könnte man auf den in dieser Richtung größeren Einfluß der tetraedrisch koordinierten (Si, Al)-Ionen zurückführen. Die Mischkristallreihe zeigt ebenfalls in dieser Richtung die Variation.

BURNHAM [45] sieht auf Grund der gegebenen Strukturen keinen Grund für Grenzkonzentrationen in der Mischkristallreihe Sillimanit-Korund. Trotzdem soll, abgesehen von Schmelzmulliten mit höheren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -

Tabelle 8. Elektronenmikrosondenanalyse von  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$

	Gew.-%	
$\text{SiO}_2$	2,11	Mittelwert von drei Kristallen, kristallisiert bei $1500^\circ\text{C}/8\text{d}$ aus $\text{SiO}_2$ -haltiger Schmelze;
$\text{Al}_2\text{O}_3$	37,71	Analyse ausgeführt von K. ABRAHAM, Bochum, mit Microscan MK 5, 20 kV, 30 nA;
BaO	58,02	Standards: $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ , $\text{SiO}_2$ -Quarz, $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Korund;
Summe	97,84	ZAF-Korrektur

Tabelle 9. Wärmedehnungskoeffizient von Mullit

	[100]	[010]	[001]	V
$\alpha \cdot 10^{-6} \text{ in } ^\circ\text{C}^{-1}$	$4,4 \pm 0,2$	$6,6 \pm 0,2$	$5,6 \pm 0,3$	$16,4 \pm 0,5$
r	0,994	0,994	0,992	0,997

Wärmedehnung von  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  für  $\Delta t = 25$  bis  $1000^\circ\text{C}$ , kristallisiert bei  $1500^\circ\text{C}/6\text{d}$  aus Quarz und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Gehalten, in keramischen Produkten nur stöchiometrischer Mullit  $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$  vorkommen.

Im binären System  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  wurde in der vorliegenden Arbeit aus den Ausgangsprodukten  $\text{SiO}_2$ , Quarz und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bis dicht unterhalb der eutektischen Temperatur von  $1595^\circ\text{C}$  [40] an Luft stets nur feinstkristalliner Mullit (Korngröße etwa  $7000 \text{ \AA}$ , übereinstimmend mit MCGEE und WIRKUS [47]) mit den Zell-

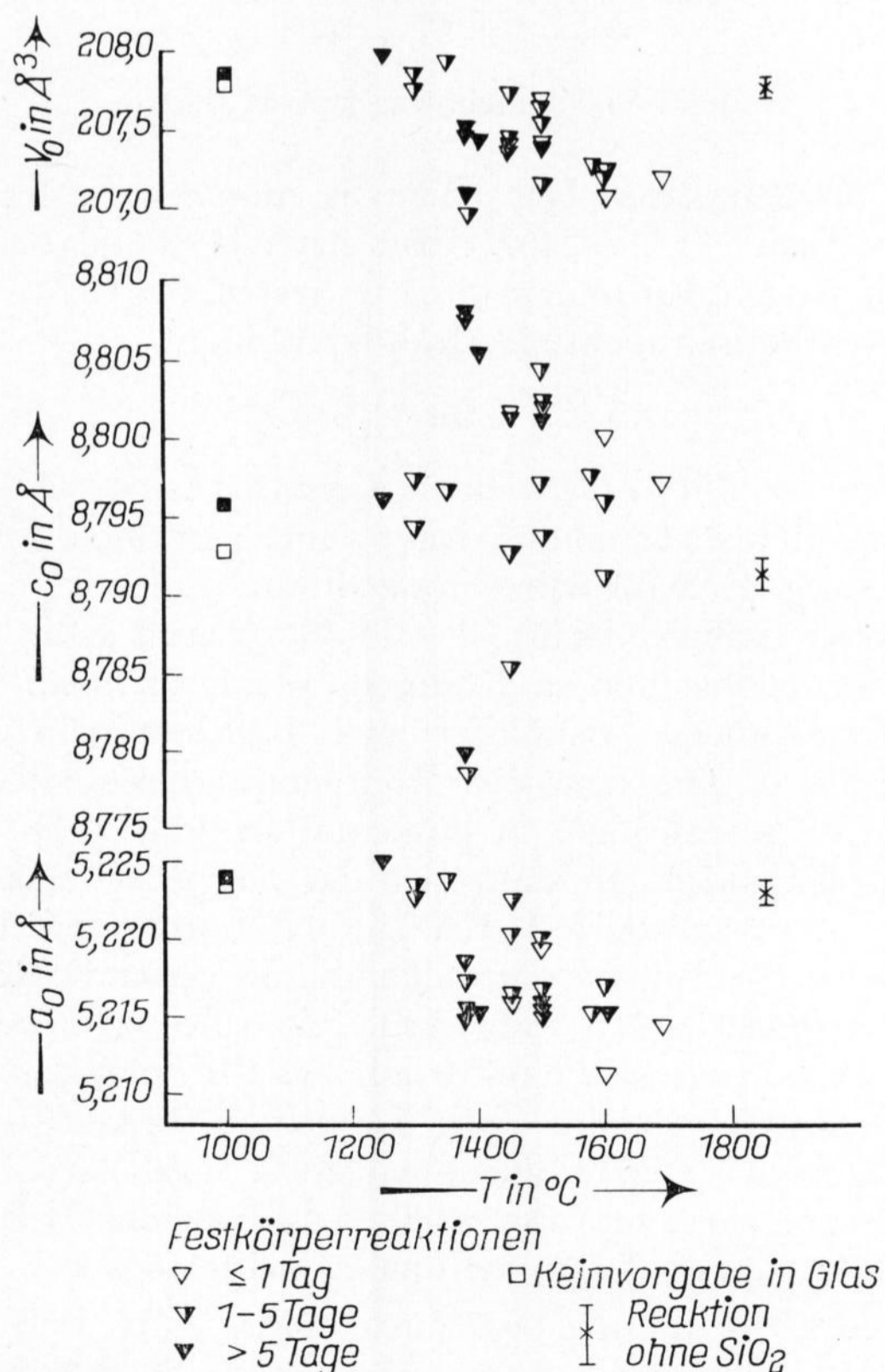


Bild 10. Mischkristallbildung von  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ ; Gittermetrik in einer  $\text{SiO}_2$ -Matrix.

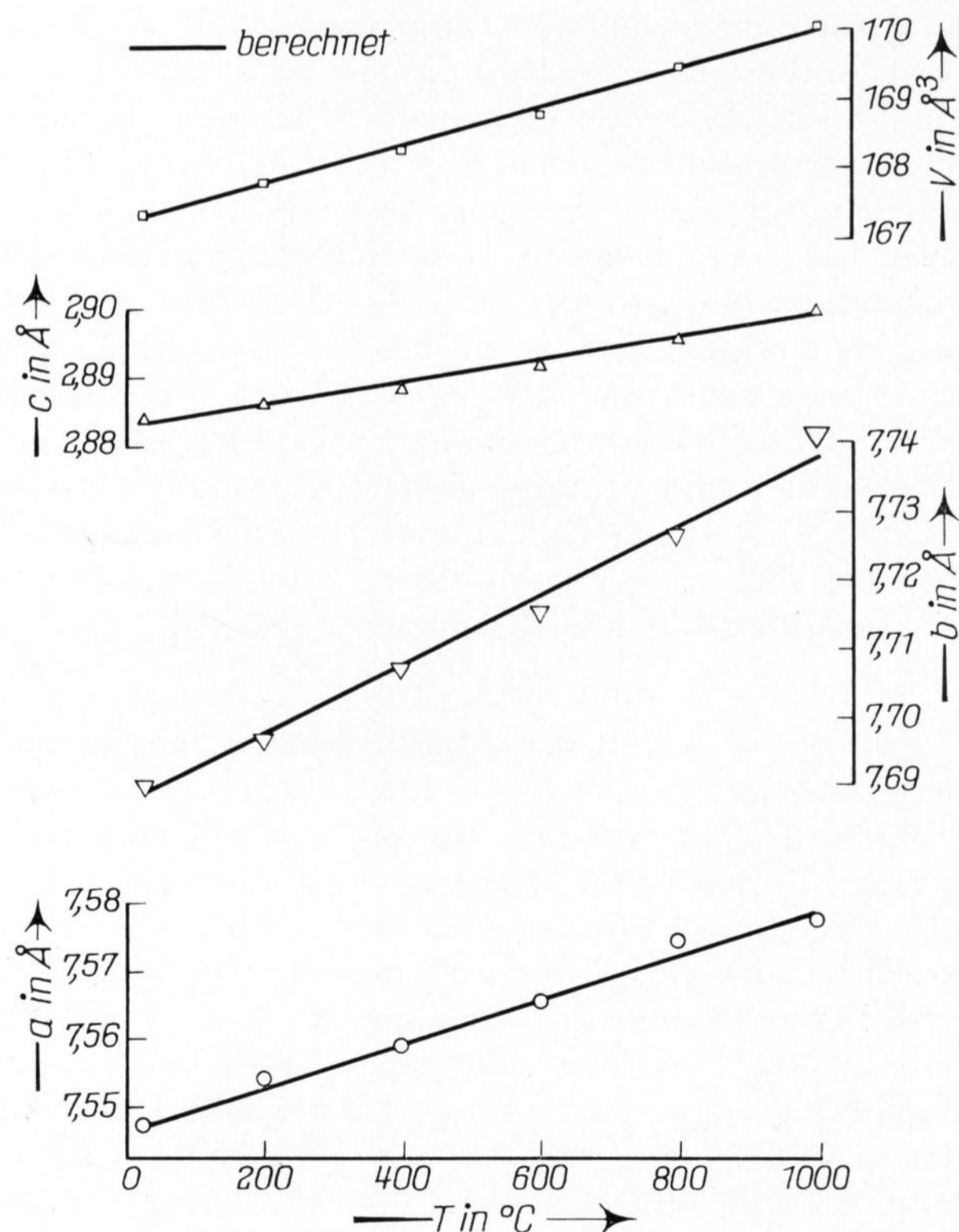


Bild 11. Wärmedehnung von Mullit.

Tabelle 10. Mischkristallbildung von Mullit

	Anzahl der Proben	Temp./Zeit in °C/d	a in Å ± σ $\bar{x}$	b in Å ± σ $\bar{x}$	c in Å ± σ $\bar{x}$	V in Å <sup>3</sup> ± σ $\bar{x}$	
ASTM 15-776, Nat.Bur.St. [46]	—	—	7,5456	7,6898	2,8842	167,35	
[40], Überschuß SiO <sub>2</sub>	1	1300/60	7,538 ± 3	7,692 ± 3	2,8837 ± 8	167,81	
Daten der Autoren, Überschuß SiO <sub>2</sub>	1	1580/6	7,541 ± 1	7,692 ± 1	2,8817 ± 4	167,18 ± 3	
[40], Überschuß Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1300/60	7,548 ± 3	7,688 ± 3	2,8837 ± 8	167,33	
Daten der Autoren	Überschuß Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	1500/6	7,547 ± 1	7,691 ± 1	2,8842 ± 4	167,41 ± 5
	Überschuß BaO + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1580/6	7,562 ± 1	7,689 ± 1	2,8843 ± 2	167,72 ± 2

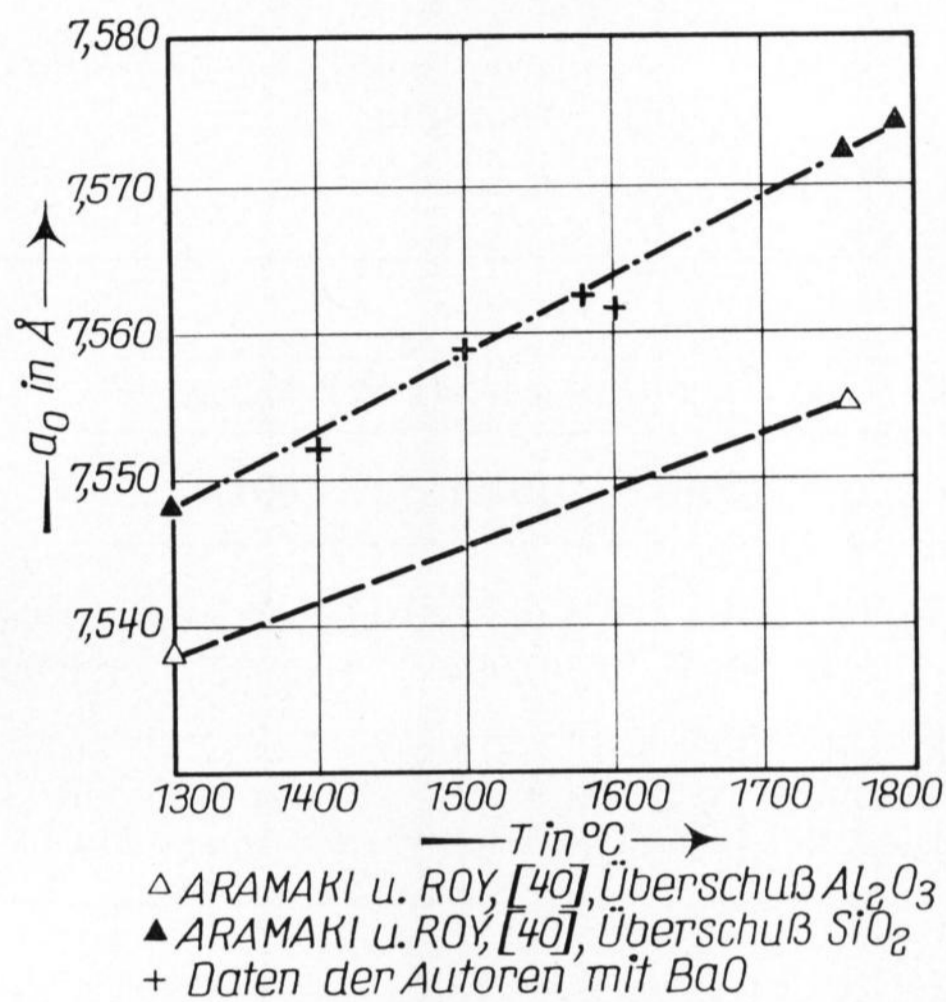


Bild 12. Mischkristallbildung von Mullit.

dimensionen der Zusammensetzung 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2 SiO<sub>2</sub> erhalten (Tabelle 10). Das entspricht den Ergebnissen von DAVIS und PASK [48], die nachweisen, daß die Diffusion in der Schmelze, nicht die Reaktion an der Grenzfläche der entscheidende Schritt für die Mischkristallbildung aluminiumreicherer Mullite ist.

Bild 12 und Tabelle 10 zeigen, daß die Gitterkonstante „a“ mit steigender Temperatur linear zunimmt, wenn Mullite in Gegenwart einer Barium und Aluminium im Überschuß enthaltenden Schmelze kristallisieren. Überraschend genau liegen die Meßwerte auf der Geraden, die durch die aus SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Überschuß)-Gelen bei entsprechenden Temperaturen kristallisierten Mullite von [40] gebildet wird. Die Zunahme von „a“ kann als direkter Hinweis für den Einbau von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in den Grenzmischkristall 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2 SiO<sub>2</sub> gewertet werden. Dieser Einbau wird durch die starke Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit infolge des Auftretens von Schmelze ab 1300 °C (ternäres Eutektikum [7 u. 8]) ermöglicht. Die von [7 u. 8] erwogene Möglichkeit der Aufnahme von BaO in Mullit dürfte nicht sehr wahrscheinlich sein.

### 4.3. BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Für die verschiedenen Modifikationen der Verbindung BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> gibt es in der Literatur eine verwirrende Vielfalt von Bezeichnungen. Im Temperaturbereich 1760 bis 1590 °C ist nach LIN und FOSTER [49] eine hexagonale Hochmodifikation stabil, die nicht natürlich vorkommt, und die hier H-I-BAS<sub>2</sub> genannt wird. Diese Modifikation wandelt sich nach TAKEUCHI [50] bei 300 °C spontan und reversibel in eine orthorhombische Tiefmodifikation (T-I-BAS<sub>2</sub>) um. Unterhalb von 1590 °C ist eine monokline Modifikation (II-BAS<sub>2</sub>) stabil, die dem von NEWNHAM und MEGAW [51] untersuchten Mineral „Celsian“ sehr ähnlich ist und durch rekonstruktive Umwandlung reversibel in H-I-BAS<sub>2</sub> über-

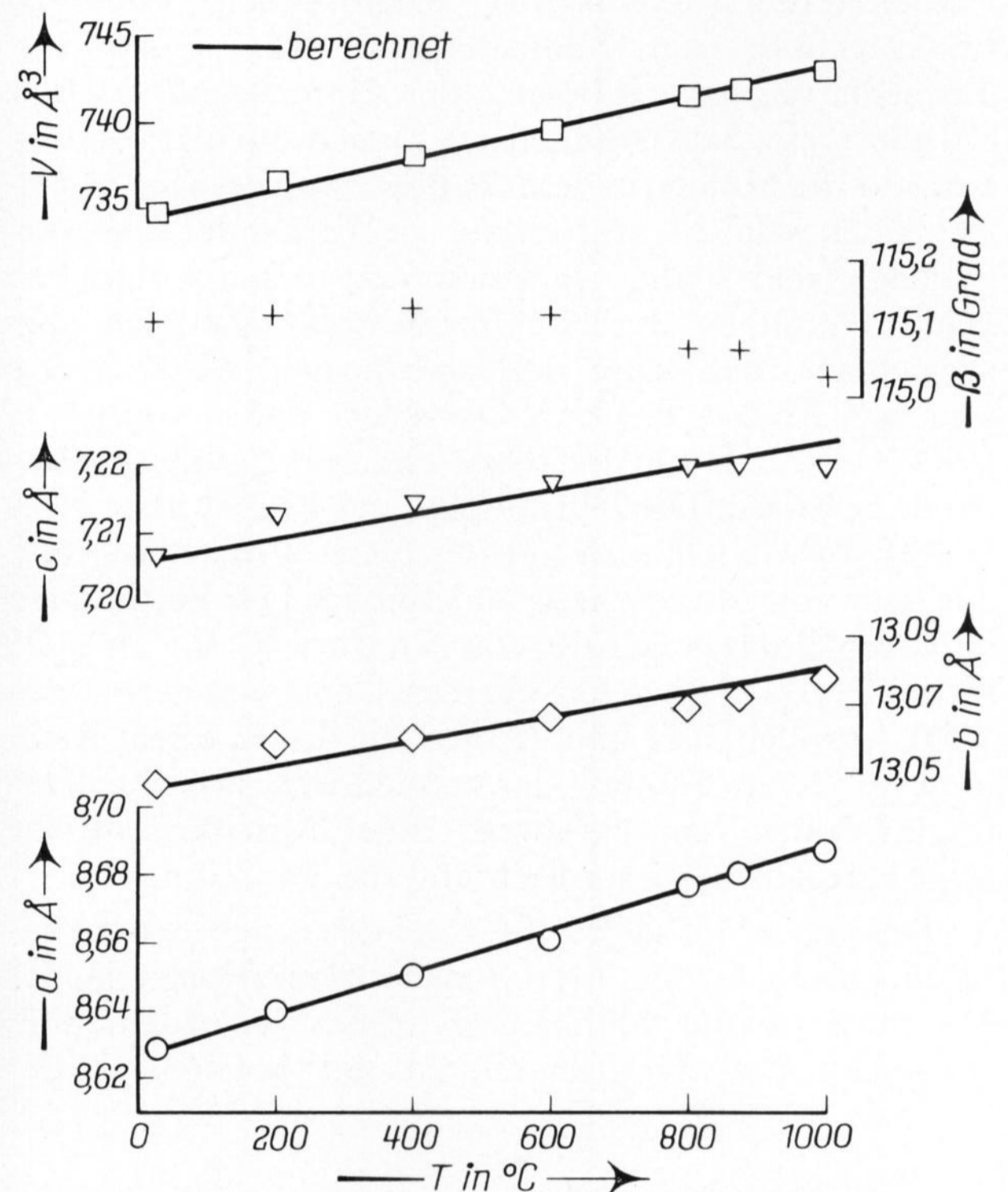


Bild 13. Wärmedehnung von II-BAS<sub>2</sub>.

führt werden kann. Das ebenfalls monokline Mineral „Paracelsian“ (SMITH [52]) tritt nach [49] und Untersuchungen der Autoren im ternären System BaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> synthetisch nicht als Modifikation auf.

#### 4.3.1. II-BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Der von [51] beschriebene Celsian besitzt, obwohl dem Kalifeldspat Sanidin isotyp, eine geordnete Si-Al-Verteilung. Er wird daher in der Raumgruppe I 2/c mit doppelter Gitterkonstante c = 14,408 Å aufgestellt. Die Autoren beobachten in Röntgenpulveraufnahmen von aus der Schmelze kristallisiertem II-BAS<sub>2</sub> zusätzlich bei d = 2,138 Å eine deutliche Röntgeninterferenz. Kehrt man die ausführliche Argumentation von [51] und GAZZONI [53] um, so kann man das synthetisch aus der Schmelze kristallisierte II-BAS<sub>2</sub> in C2/m mit der Gitterkonstante c = 7,204 Å aufstellen und die genannte Röntgeninterferenz (401) indizieren. Da die Herstellung hinreichend perfekter Einkristalle aus der Schmelze bisher nicht gelang, kann — wie bereits von SORREL [54] — kein sicherer Beweis für die ungeordnete Si-Al-Verteilung geliefert werden. Die Autoren halten aber trotzdem II-BAS<sub>2</sub> für das Analogon des ungeordneten Kalifeldspates.

Bild 13 zeigt die Wärmedehnung von II-BAS<sub>2</sub>. Tabelle 11 vergleicht die berechneten WDK mit denen anderer Endglieder der Feldspatreihe. In allen Feldspäten wird parallel [100] die größte Wärmedehnung bestimmt.

Tabelle 11. Wärmedehnung von Feldspäten in  $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

	II-BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>3)</sup>	T-NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> <sup>4)</sup>	H-NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> <sup>5)</sup>
$\alpha_{[100]}$	$7,3 \pm 0,6$	$9,8 \pm 1,2$	$15,7 \pm 0,5$	$14,0 \pm 1,5$
r	0,986	0,983	0,995	0,973
$\alpha_{[010]}$	$2,7 \pm 0,7$	$4,5 \pm 0,7$	$6,1 \pm 0,5$	$7,5 \pm 1,1$
r	0,891	0,921	0,979	0,949
$\alpha_{[001]}$	$2,5 \pm 0,7$	$5,2 \pm 0,7$	$3,7 \pm 1,0$	$6,8 \pm 1,7$
r	0,862	0,965	0,805	0,886
Winkel	$\beta$ nicht linear, schwach fallend; r = 0,69	$\alpha, \gamma$ nicht linear, fallend; $\beta$ konstant	$\alpha, \beta \pm$ linear, fallend; r = 0,97 $\gamma \pm$ konstant	$\alpha \pm$ linear fallend; $\beta, \gamma$ nicht linear, schwach fallend
$\alpha_v$	$12,1 \pm 1,0$	$18,7 \pm 1,1$	$31,6 \pm 4,7$	$30,6 \pm 1,8$
r	0,984	0,989	0,926	0,991
$\Delta t$	25 bis 1000 °C	240 bis 1505 °C	26 bis 1127 °C	26 bis 980 °C

3) Errechnet aus Daten von [56], Einkristalldiffraktometer.

4) Errechnet aus Daten von STEWART und LIMBACH [57], Ab<sub>97,0</sub>An<sub>1,3</sub>Or<sub>1,7</sub> (Amelia/Virginia), Pulverdiffraktometer.

5) Errechnet aus Daten von STEWART und LIMBACH [57], synthetisch (925 °C/3h/3500 psi), Pulverdiffraktometer.

STEWART und RIBBE [55] sowie CZANK und SCHULZ [56] beschreiben den Unterschied dieser Richtung von den anderen kristallografischen Achsen so, daß an Stelle kettenartiger Verknüpfungen (Si, Al)–O parallel [100] neben (Si, Al)–O-Bindungen des Gerüsts besonders Kation-Sauerstoff-Bindungen vorliegen. Dieser Anordnung müßte nach bisherigen Beobachtungen ein WDK um  $8 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  entsprechen. Für die Gerüststruktur mit dem größten Kation (II-BAS<sub>2</sub>) ist das erfüllt.

Die Wärmedehnung der Richtungen [010] und [001] ist viel geringer und als charakteristisch für ein durch ein großes Kation fast vollständig aufgeweitetes Netzwerk aus (Si, Al)O<sub>4</sub>-Tetraedern anzusehen, in dem ein Verdrehen der Bauelemente gegeneinander nicht mehr stattfinden kann. Die Zunahme des WDK parallel [100], [010] und des Volumens für Anorthit und Albit ist durch die zunehmende Möglichkeit der Verkipfung und Verdrehung von (Si, Al)O<sub>4</sub>-Tetraedern in den infolge kleinerer Ionenradien der Kationen weniger verspannten Gerüsten dieser Feldspäte zu erklären.

Auffallend sind die geringen linearen Korrelationskoeffizienten in den vorliegenden und anderen Messungen. Zum Teil hängen sie mit dem Auftreten von Polynomen höherer Ordnung (Winkel „ $\beta$ “ und Gitterkonstante „c“ in Bild 13) zusammen, für die ein linearer Ausgleich nicht genügt. Zum Teil liegen aber auch echte Unstetigkeiten vor, die von [56] auf Symmetrieänderungen infolge von Ordnungs-Unordnungsvorgängen beim Erhitzen zurückgeführt werden (Knick bei 240 °C).

Bild 14 und Tabelle 12 zeigen die Gitterkonstanten von II-BAS<sub>2</sub>, das bei unterschiedlichen Temperaturen

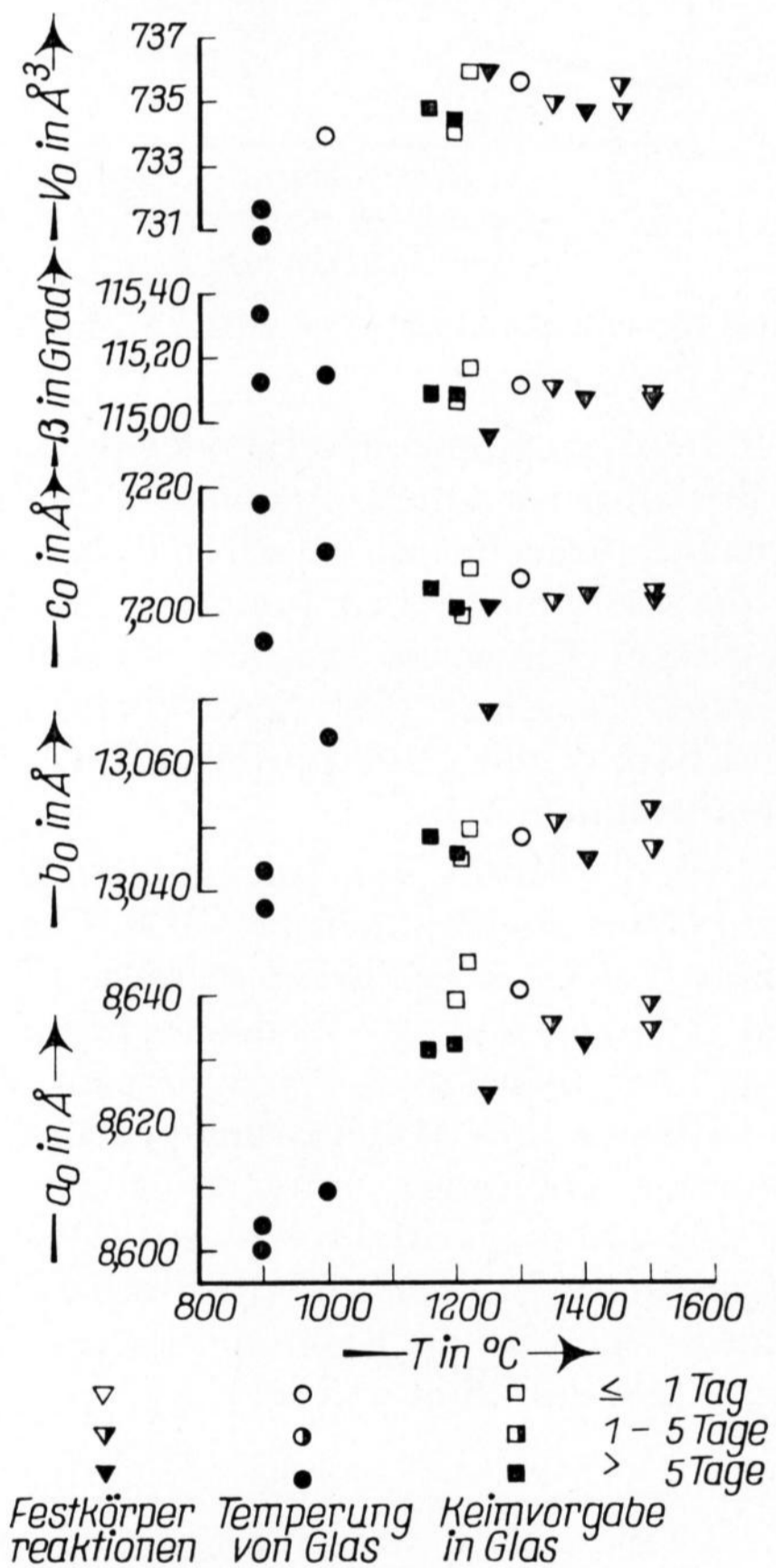
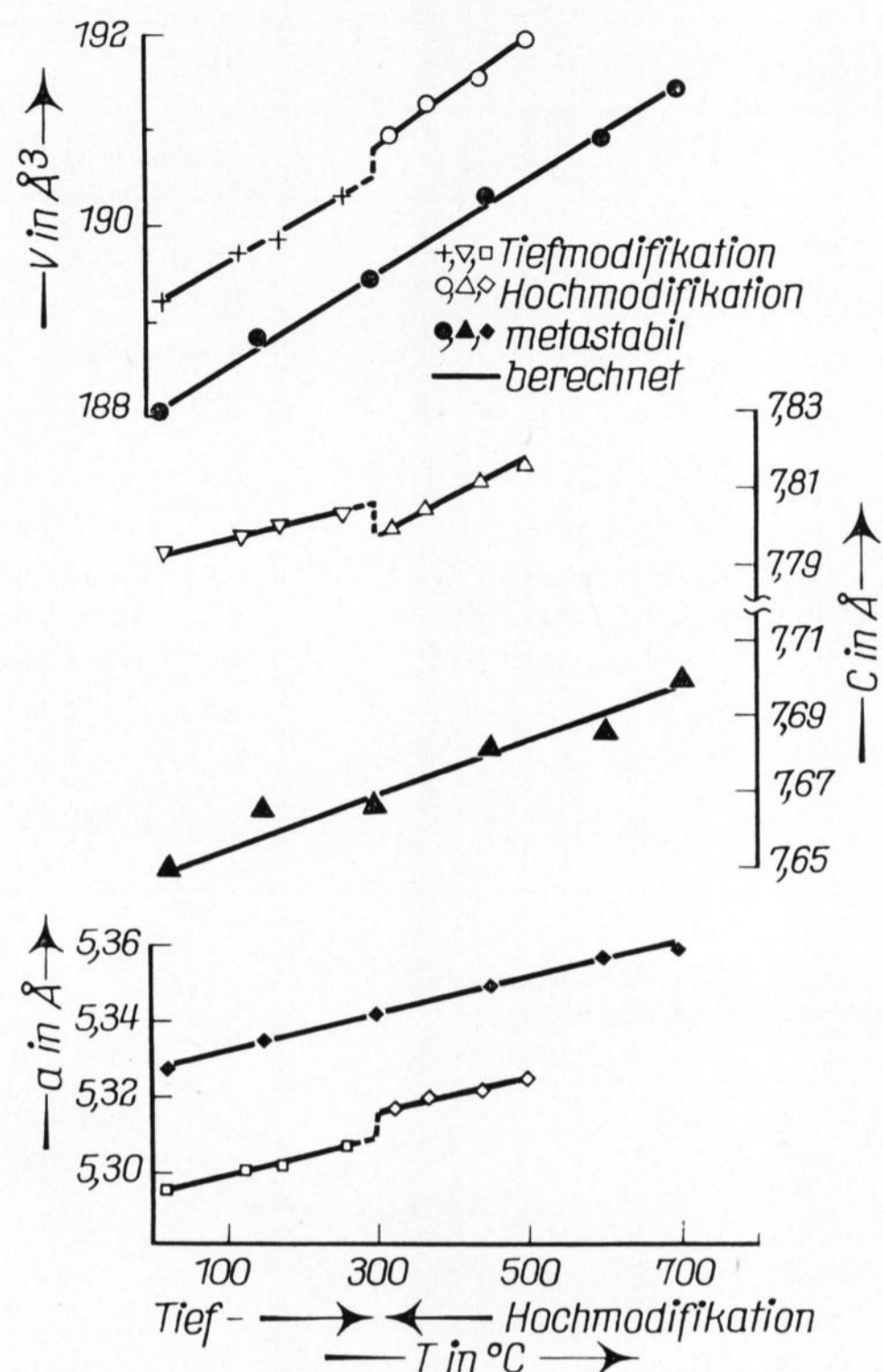


Bild 14. Mischkristallbildung von II-BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

Tabelle 12. Mischkristallbildung von II-BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Gittermetrik II-BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Anzahl der Proben	Temp./Zeit in °C/d	a in Å ± $\sigma_x$	b in Å ± $\sigma_x$	c in Å ± $\sigma_x$	$\beta$ in Grad ± $\sigma_x$	V in Å <sup>3</sup> ± $\sigma_x$
stöchiometrische Zusammensetzung	1	1350/4	$8,635 \pm 1$	$13,050 \pm 1$	$7,202 \pm 1$	$115,11 \pm 1$	$734,9 \pm 2$
ternäre Zusammensetzung, Überschuß SiO <sub>2</sub>	11	≥ 1200	$8,636 \pm 6$	$13,048 \pm 7$	$7,203 \pm 2$	$115,09 \pm 6$	$735,0 \pm 5$
	1	900/22	$8,604 \pm 24$	$13,037 \pm 14$	$7,196 \pm 14$	$115,13 \pm 14$	$731 \pm 4$
	1	1000/10	$8,609 \pm 6$	$13,062 \pm 3$	$7,210 \pm 4$	$115,15 \pm 4$	$734 \pm 1$

Für Einzelversuche wurde  $\sigma_x$  durch  $\bar{\sigma}_x$  der Konvergenz der Verfeinerung ersetzt.

Bild 15. Wärmedehnung von I-BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

überwiegend aus ternären Gläsern oder direkt aus der Schmelze kristallisierte. Oberhalb von 1200 °C (also über der Temperatur benachbarter ternärer Eutektika) wurden stets die Zelldimensionen bestimmt, die auch bei stöchiometrischer Einwaage erhalten wurden und die mit den Daten von ROY [58] (hydrothermal, 700 °C, 2 kbar) und BRUNO und GAZZONI [59] (Festkörperreaktion) übereinstimmen.

Aus ternären Gläsern mit Siliciumüberschuß kann nach langen Temperzeiten auch bei 1000 °C die stabile Modifikation II-BAS<sub>2</sub> kristallisiert werden. Die Gitterkonstanten „b“, „c“ und „β“ bleiben nahezu konstant, während „a“ um mehr als 0,3% signifikant abnimmt. Das kann als metastabile Mischbarkeit gedeutet werden, die an niedrige Diffusionsgeschwindigkeiten, geringe Kristallitgröße und die Kristallisation aus Gläsern (Nahordnung) gebunden ist. Auch hier bleibt die Änderung der Zelldimensionen auf die Richtung beschränkt, in der der größte WDK bestimmt wurde.

4.3.2. I-BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Die Hochmodifikation beschreibt [50] als Schichtstruktur, in der (Si, Al)O<sub>4</sub>-Tetraeder in Ebenen parallel (001) zu Netzen aus 6er-Ringen (= Doppelschicht) verknüpft sind. Zwischen diesen Schichten befindet sich das Bariumion in regelmäßiger 12er-Koordination (Ba-O = 3,0 Å). Nach LIEBAU [60] ist H-I-BAS<sub>2</sub> in die Gerüststrukturen einzureihen, da alle Sauerstoffatome von zwei Tetraedern geteilt werden.

Bei der dilativen, reversiblen Umwandlung in T-I-BAS<sub>2</sub> bei 300 °C verdrehen sich die Tetraeder der 6er-Ringe der Doppelschicht um geringe Beträge gegeneinander, die Symmetrie in der Ringebene wird dreizählig. Die Si-Al-Verteilung erfolgt auch im T-I-BAS<sub>2</sub> statistisch, die 12er-Koordination um Barium ist jetzt unregelmäßig mit sechs näheren (Ba-O = 2,89 Å) und sechs weiter entfernten Sauerstoffatomen (Ba-O = 3,34 Å).

Bild 15 bestätigt die reversible Umwandlung erster Ordnung für stöchiometrisch zusammengesetztes I-BAS<sub>2</sub> bei 300 °C. Die in Tabelle 13 zusammengefaßten WDK für T- und H-I-BAS<sub>2</sub> nennen parallel [100] Werte, die für eine Bariumkation/Silicatanion-Packung als typisch angesehen werden. In Richtung [001] bestimmen ebenfalls Barium/Sauerstoffolgen die Wärmedehnung. Die Anisotropie ist aus diesem Grund gering. Die signifikante Erhöhung des WDK in [001] beim Übergang von T-nach H-I-BAS<sub>2</sub> ist darauf zurückzuführen, daß in der 6 + 6er-Koordination der Tiefmodifikation das Bariumion bei Erwärmung in die verzerrte (Si, Al)O<sub>4</sub>-Tetraederschicht eindringen kann und damit der volle Betrag der Ausdehnung in dieser Richtung nicht wirksam wird. In der regelmäßigen 12er-Koordination der Hochmodifikation hingegen wirkt sich der volle Betrag der thermischen Schwingung des Bariumions auf das nunmehr starre, hexagonale Gerüst aus, und der WDK wird merklich erhöht. Auffällig sind die geringen Korrelationskoeffizienten, die hier auf den größeren Einfluß des Meßfehlers der Gitterkonstanten in einem besonders kleinen Temperaturintervall zurückzuführen sind.

In Bild 15 und Tabelle 13 sind unter der Bezeichnung M-I-BAS<sub>2</sub> weitere Wärmedehnungsdaten aufgeführt. Es handelt sich um eine metastabile, nichtstöchiometrische Variante des I-BAS<sub>2</sub>, die nur aus ternären Gläsern oder Schmelzen bei Temperaturen < 1590 °C kristallisiert.

Im ternären Stabilitätsbereich von H-I-BAS<sub>2</sub> wurden die Gitterkonstanten des stöchiometrisch zusammen-

Tabelle 13. Wärmedehnung von Gerüststrukturen mit ringförmigen Bauelementen

	T-I-BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>6)</sup>	H-I-BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>6)</sup>	M-I-BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>7)</sup>	Ba <sub>13</sub> Al <sub>22</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>66</sub> <sup>8)</sup>
$\alpha_{[100]}$	9,1 ± 0,9	8,7 ± 2,1	8,9 ± 0,8	8,1 ± 0,5
r	0,981	0,952	0,985	0,993
$\alpha_{[001]}$	6,5 ± 1,3	13,2 ± 2,8	9,3 ± 1,3	7,1 ± 1,2
r	0,933	0,960	0,965	0,963
$\alpha_V$	24 ± 2	30 ± 4	27 ± 1	24 ± 2
r	0,989	0,983	0,995	0,992
$\Delta t$	20 bis 260 °C	325 bis 500 °C	20 bis 700 °C	25 bis 650 °C

6) Kristallisiert aus stöchiometrischer Festkörperreaktion bei 1540°C/2d.

7) Kristallisiert aus ternärem Glas mit Si-Überschuß bei 850°C/14d.

8) Kristallisiert aus ternärer Festkörperreaktion bei 1380°C/4d.

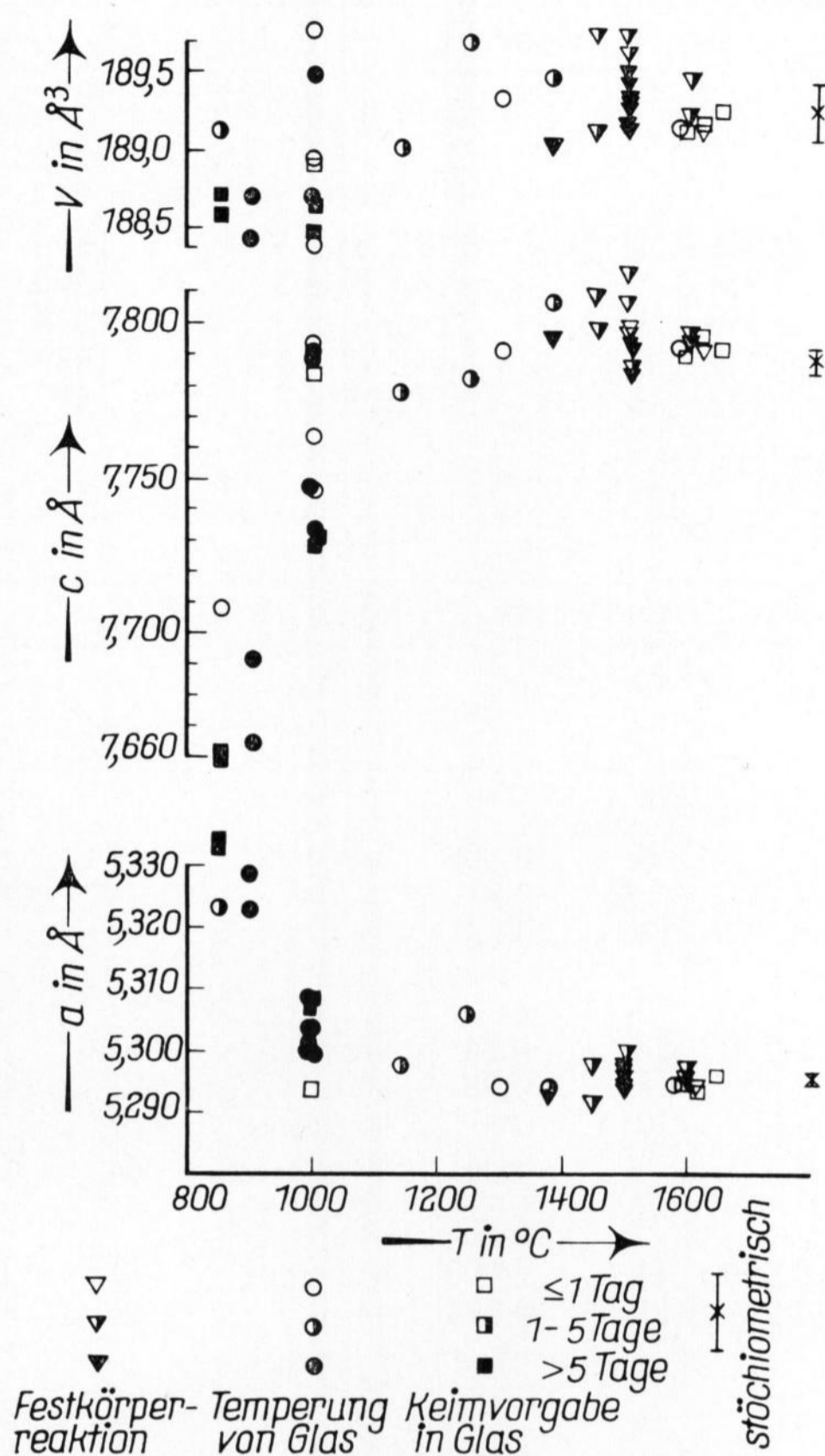


Bild 16. Mischkristallbildung von I-BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

gesetzten H-I-BAS<sub>2</sub> bestimmt. Nach Bild 16 und Tabelle 14 weichen auch die bei 1500 °C durch Festkörperreaktion aus BaCO<sub>3</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub>-Quarz hergestellten H-I-BAS<sub>2</sub>-Kristalle kaum von diesem Wert ab, nur  $\sigma_{\bar{x}}$  von „c“ hat sich verdreifacht und deutet auf einen fehlerhaften Kristallbau in dieser Richtung.

Mit fallender Kristallisationstemperatur erkennt man in Bild 16 eine Zunahme der Gitterkonstanten „a“ bis über 0,7%, in „c“ eine Abnahme bis 2%; das Volumen bleibt dadurch nahezu konstant. Gleichzeitig vervielfachen sich die Fehler, die Einzelwerte beginnen zu streuen. Extrapoliert man die Ausgleichsgeraden der Gitterkonstanten in Bild 15 für H-I-BAS<sub>2</sub> auf 20 °C, so stellt man gegenüber T-I-BAS<sub>2</sub> ähnliche Abweichungen fest: „a“ wird größer, „c“ kleiner, die Volumina sind bei 20 °C gleich groß. Man kann daher annehmen, daß bei niedrigen Kristallisationstemperaturen aus ternären Gläsern und Schmelzen metastabil ein nichtstöchiometrisches H-I-BAS<sub>2</sub> entsteht. Da durch die Si-Al-Substitution zwar die Struktur im Prinzip erhalten bleibt, im Detail aber verzerrt sein muß, beobachtet man Werte für den WDK, die denen der Tiefmodifikation

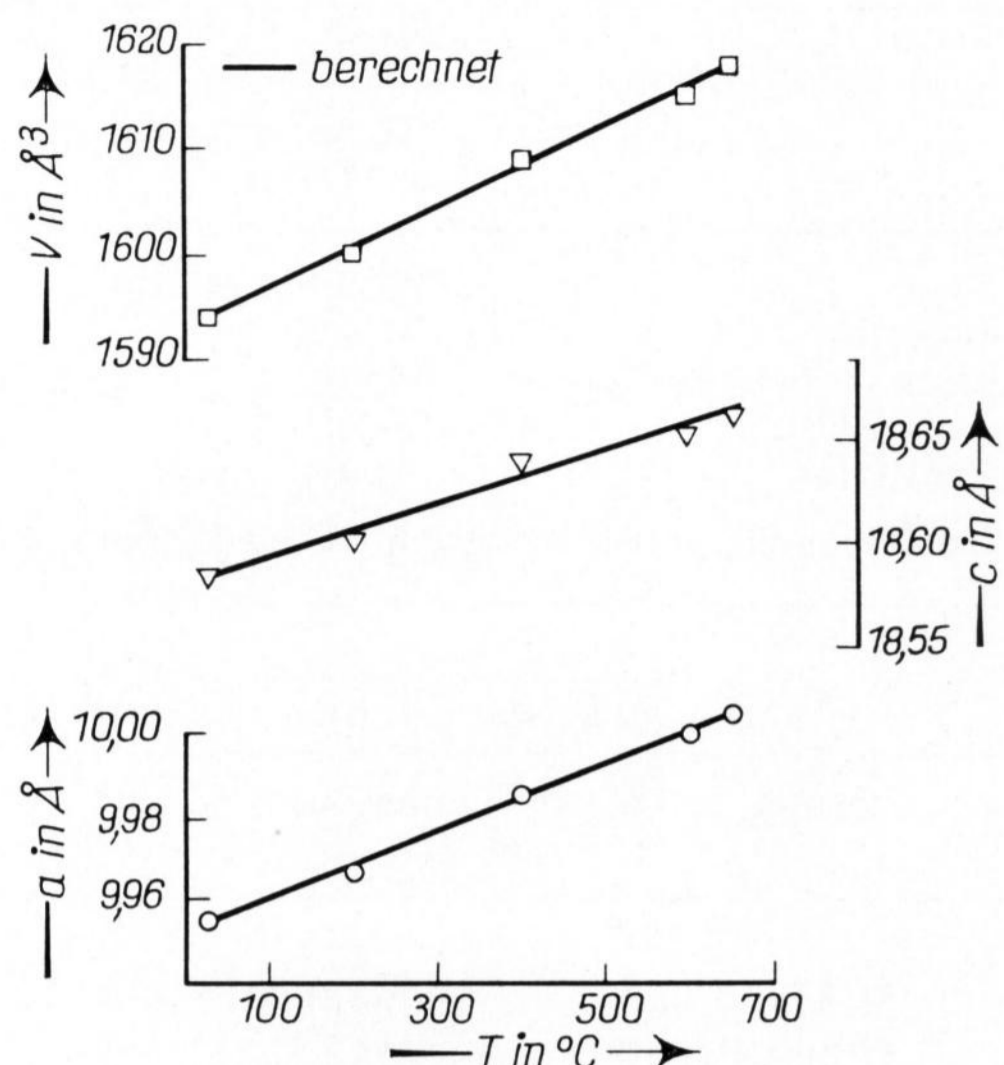


Bild 17. Wärmedehnung von Ba<sub>13</sub>Al<sub>22</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>66</sub>.

angenähert sind. Die Diffusionsgeschwindigkeiten sind unterhalb von 1000 °C nicht groß genug, um diese Fehler der Struktur in einigen Wochen auszuheilen. Infolgedessen kann auch die charakteristische Hoch-Tiefumwandlung nicht mehr bei 300 °C stattfinden.

Bereits YOSHIKI und MATSUMOTO [61] haben für ihre nicht exakt stöchiometrisch zusammengesetzte I-BAS<sub>2</sub>-Keramik bei mehrfachem Aufheizen Hysteresiseffekte mit dem Dilatometer nachgewiesen. DOV BAHAT [62] deutet derartige Hysteresiseffekte bei isotypen Calcium- und Strontiumverbindungen als Umwandlung 2. Ordnung. In einer nichtstöchiometrischen Glaskeramik auf der Basis des orthorhombischen CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> stellt [62] keine Unstetigkeit im Wärmedehnungsverhalten fest, die metastabile Verbindung besitzt einen linearen WDK von  $7 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  für  $\Delta t = 25$  bis 1000 °C.

Im vorliegenden extremen Beispiel M-I-BAS<sub>2</sub> findet ebenfalls keine Umwandlung mehr statt. Erfreulicherweise verschwindet neben der Volumenänderung bei 300 °C auch die Anisotropie der thermischen Ausdehnung. Dadurch ist die Temperaturwechselbeständigkeit der Glaskeramik auf I-BAS<sub>2</sub>-Basis zu erklären.

#### 4.4. Ba<sub>13</sub>Al<sub>22</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>66</sub>

[11] beschreibt diese Struktur als ein offenes Gerüst aus (Si, Al)O<sub>4</sub>-Tetraedern, in dem in Gebieten hoher Tetraederkonzentration parallel (001) 3er-Ringe aus AlO<sub>4</sub>-Tetraedern und 6er-Ringe aus (Si, Al)O<sub>4</sub>-Tetraedern vorkommen, die einen Schichtcharakter vermitteln. Die drei kristallografisch verschiedenen Bariumpositionen können als unregelmäßige 9er-Koordination mit Sauerstoff aufgefaßt werden.

Tabelle 14. Mischkristallbildung von I-BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

Temperatur in °C	Anzahl der Proben	a <sub>0</sub> in Å ± σ <sub>x̄</sub>	c <sub>0</sub> in Å ± σ <sub>x̄</sub>	V <sub>0</sub> in Å <sup>3</sup> ± σ <sub>x̄</sub>	Bemerkung
850 bis 900	5	5,3280 ± 23	7,6757 ± 100	188,70 ± 12	} metastabil, ternäre Zusammensetzung
1000	10	5,3022 ± 14	7,7597 ± 83	188,93 ± 15	
1500	12	5,2963 ± 4	7,7945 ± 24	189,35 ± 5	
>1590	6	5,2947 ± 4	7,7908 ± 9	189,15 ± 2	
1140 bis 1600	5	5,2956 ± 3	7,7866 ± 17	189,22 ± 8	stöchiometrische Zusammensetzung

Tabelle 15. Mischkristallbildung von  $Ba_{13}Al_{22}Si_{10}O_{66}$ 

	Temperatur/Zeit in °C/d	Anzahl der Proben	a in Å ± $\sigma_{\bar{x}}$	c in Å ± $\sigma_{\bar{x}}$	V in Å <sup>3</sup> ± $\sigma_{\bar{x}}$
[9]	1250 bis 1400	9	9,955 ± 1	18,590 ± 5	1596
Stöchiometrie	1450/5	1	9,957 ± 1	18,620 ± 3	1599 ± 1
ternär, Festkörperreaktion	1450/5	2	9,956 ± 1	18,607 ± 3	1598 ± 1
ternär, aus Glas	1000/10	1	9,942 ± 2	18,565 ± 4	1589 ± 1
ternär, aus Glas	900/10	1	9,933 ± 2	18,575 ± 6	1587 ± 1

Für Einzelversuche wurde  $\sigma_{\bar{x}}$  durch  $\sigma_{\bar{x}}$  der Konvergenz der Verfeinerung ersetzt.

Tabelle 16. Wärmedehnungskoeffizienten der untersuchten Verbindungen in  $10^{-6}/^{\circ}C$ 

Typ	Formel	Temperatur in °C	$\alpha_a$	$r_a$	$\alpha_b$	$r_b$	$\alpha_c$	$r_c$	Winkel	$\alpha_V$	$r_V$
einfache Oxide	H- $Al_2O_3$	25 bis 1000	8	0,992	—	—	9	0,993	—	25	0,997
	H- $SiO_2$ (Quarz)	635 bis 1035	(-1)	0,5	—	—	(-5)	0,8	—	(-7)	0,7
	T- $SiO_2$ (Quarz)	25 bis 415	20	0,991	—	—	13	0,98	—	55	0,991
Band- silicate	H- $Ba_2Si_3O_8$	1050 bis 1200	(26)	0,7	30	0,990	(18)	0,9	steigt	(60)	0,96
	T- $Ba_2Si_3O_8$	20 bis 690	17	0,995	17	0,998	8	0,98	steigt	42	0,998
	H- $Ba_5Si_8O_{21}$	1095 bis 1260	(30)	0,8	(35)	0,8	(30)	0,8	konstant	(75)	0,90
	T- $Ba_5Si_8O_{21}$	25 bis 845	12	0,96	19	0,991	9	0,94	steigt	42	0,985
Schicht- silicate	H- $BaSi_2O_5$	25 bis 900	9	0,993	21	0,999	11	0,993	konstant	40	0,998
	T- $Ba-Si_2O_5$	25 bis 690	23	0,999	10	0,991	11	0,991	—	48	0,996
Gerüst- strukturen	$BaAl_2O_4$	1000 bis 25	10	0,999	—	—	(8)	—	—	(28)	—
	$Al_6Si_2O_{13}$	25 bis 1000	4	0,994	7	0,994	6	0,992	—	16	0,997
	II- $BaAl_2Si_2O_8$	25 bis 1000	7	0,99	3	0,89	3	0,86	fällt	12	0,98
	H-I- $BaAl_2Si_2O_8$	325 bis 500	9	0,95	—	—	13	0,96	—	30	0,989
	T-I- $BaAl_2Si_2O_8$	20 bis 260	9	0,98	—	—	7	0,93	—	24	0,98
	M-I- $BaAl_2Si_2O_8$	20 bis 700	9	0,99	—	—	9	0,97	—	27	0,995
	$Ba_{13}Al_{22}Si_{10}O_{66}$	25 bis 650	8	0,993	—	—	7	0,96	—	24	0,992

Da keine bevorzugte gestreckte Anordnung von  $(Si, Al)O_4$ -Tetraedern parallel den kristallografischen Achsen zu erkennen ist, kann man einen WDK von  $8 \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$  erwarten. Tabelle 13 bestätigt diese Erwartung, in Bild 17 sind die gemessenen Gitterkonstanten gegen die Temperatur aufgetragen.

Da die Strukturbestimmung einen von früheren Veröffentlichungen [9 u. 10] abweichenden Chemismus ergab, wurden Schmelzpunkt und mögliche Mischkristallbildung erneut bestimmt. Wie Tabelle 15 angibt, kann  $Ba_{13}Al_{22}Si_{10}O_{66}$  oberhalb der Temperatur benachbarter Eutektika im ternären System nur stöchiometrisch hergestellt werden. Der inkongruente Schmelzpunkt beträgt jetzt  $1460^{\circ}C$ , die Liquidustemperatur liegt bei etwa  $1510^{\circ}C$ , dazwischen sind  $BaAl_2O_4$ -Kristalle und Schmelze stabil.

Kristallisiert  $Ba_{13}Al_{22}Si_{10}O_{66}$  aus ternären Gläsern mit Siliciumüberschuß bei niedrigen Temperaturen, so erhält man kleine Kristalle unter  $1 \mu m$  Durchmesser mit Gitterkonstanten, die von denjenigen der stöchiometrischen Kristalle signifikant abweichen. Auch hier kann man eine geringe metastabile Mischbarkeit annehmen. Von [11] wird die Ba(3)-Position als statistisch zu etwa  $1/3$  besetzt angesehen und der Ladungsausgleich der stöchiometrischen Verbindung durch geringe Substitution von  $Al^{3+}$  durch  $Si^{4+}$  beschrieben. Es ist möglich, daß bei niedrigen Temperaturen und damit geringen Diffusionsgeschwindigkeiten aus der Nahordnung der

Umgebung zuviel  $Si^{4+}$  eingebaut wird und damit die Gitterkonstanten geringfügig abnehmen.

Eine thermodynamisch stabile Mischkristallreihe im Sinne von [3] existiert hingegen mit Sicherheit nicht.

## 5. Diskussion

Die Wärmedehnung kristalliner Substanzen kann als Summe der WDK der einzelnen Bestandteile der Struktur in einer bestimmten Richtung empirisch beschrieben werden. Im untersuchten ternären System  $BaO-Al_2O_3-SiO_2$  findet man nahezu alle Silicatstrukturtypen mit dem gleichen Kation Barium realisiert, die von der Kombination  $(Si, Al)O_4$ -Tetraeder plus Kation mit unterschiedlicher Koordination durch Sauerstoff bekannt sind. Im folgenden wird versucht, die in Tabelle 16 zusammengefaßten Beobachtungen an 16 unterschiedlichen Strukturen allgemeiner zu formulieren. Dazu werden die von [17 u. 22] entwickelten Vorstellungen über die Wärmedehnung komplizierter Strukturen verwendet.

Für die lineare Packungsfolge nahezu gleich großer Bausteine — also Barium als Kation, Sauerstoff als Anion — addieren sich die Vergrößerungen der thermischen Schwingungsellipsoide, und die zu erwartenden WDK können direkt aus der Vergrößerung interatomarer Abstände abgeschätzt werden. SUENO, CAMERON, PAPIKE und PREWITT [63] bestimmen an Pyroxenen und Amphibolen eine Vergrößerung des Kationen-Anionenabstandes für Ca-O in 8er-Koordination von  $0,03 \text{ \AA}$

für 1000 °C Temperaturdifferenz (WDK etwa  $10 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ). In den Strukturen der vorliegenden Arbeit werden für linear zu beschreibende Packungsfolgen Barium/Sauerstoff WDK zwischen  $7$  und  $12 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  mit einem deutlichen Schwerpunkt bei  $9 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  gefunden. [17] bezeichnet derartige strukturelle Anordnungen mit wechselnder, hoher Koordination und damit relativ uncharakteristischen thermischen Ellipsoiden als „weiche“ strukturelle Komponente mit prinzipieller großer thermischer Ausdehnung.

Eine Besetzung oktaedrischer Lücken einer dichtesten Sauerstoffpackung durch kleinere Ionen — z. B. Aluminium im Korund — ändert an der Größenordnung der WDK von  $9 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  und damit am eben beschriebenen Prinzip nichts. Selbst um 15% größere Ionen erlauben noch eine Beschreibung als „Ausdehnung einer dichtesten Sauerstoffpackung“, wie die von ECKERT und BRADT [64] für  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (Korundtyp) angegebenen WDK zeigen.

Werden kleine Ionen — z. B. Aluminium und Silicium — in 4er-Koordination von Sauerstoff umgeben, so ändert sich die Größe dieses Tetraeders mit steigender Temperatur nur wenig. [17] bezeichnet solche niedrig koordinierten Komplexe als „harte“ strukturelle Komponente, die in der Regel nur niedrige thermische Ausdehnung besitzt. [63] bestimmen in Diopsid im Temperaturintervall 20 bis 1000 °C eine Vergrößerung des Si—O-Abstandes um 0,003 Å, also einen WDK von  $2 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . Völlig expandierte  $\text{SiO}_2$ -Gerüste, z. B. Cristobalit oberhalb von 400 °C, erreichen tatsächlich lineare WDK dieser Größenordnung (WDK von H-Cristobalit nach JOHNSON und ANDREWS [65]:  $1,5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  für  $\Delta t = 432$  bis 1138 °C,  $r = 0,98$ ). In den vorliegenden Beispielen wurden für die fast völlig expandierten Gerüststrukturen II- $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (Celsian) und  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  (Mullit) in bestimmten Richtungen ebenfalls WDK dieser Größe gemessen.

[17] zeigt am Beispiel der O—Si—O-Bindung, daß bei geringer Änderung der interatomaren Abstände und starker Änderung interatomarer Winkel infolge thermischer Vibration die Gesamtwärmedehnung der Baueinheit in einer Richtung negativ werden kann (Beispiel: H- $\text{SiO}_2$ (Quarz)).

Obwohl [23] im Temperaturintervall 155 bis 300 K praktisch keine Vergrößerung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder finden, vergrößert sich der Si—Si-Abstand in der Struktur des Quarzes um 0,0049 Å (WDK =  $11 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ). Eine Verdrehung von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern gegeneinander führt zu dieser besonderen Erhöhung der Wärmedehnung. [17 u. 22] haben die Verdrehung von Tetraedern eines drei-

dimensionalen Netzwerkes genauer beschrieben. Sie wird nur in nicht voll expandierten Gerüsten auf die Wärmedehnung wirksam, führt dann aber zu großen Längenänderungen. [63] haben für eindimensionale Verknüpfungen (Tetraederketten) diesen Verdrehungsmechanismus in Einzelschritte abnehmender Wirksamkeit unterteilt: Größten Einfluß auf die Wärmedehnung hat die Änderung des Winkels der Tetraederverknüpfung in der Kette; ein Herauskippen von Tetraedern aus der Kettenachse beeinflußt die Wärmedehnung dieser Richtung weniger, und die Verzerrung der Tetraeder selbst ist von geringster Bedeutung.

Überträgt man diese Vorstellungen auf die in Tabelle 16 zusammengestellten Strukturen, so treten in den charakteristischen ein- und zweidimensionalen Anordnungen von Tetraederverknüpfungen (Ketten-, Band- und Schichtsilicate der allgemeinen Formel  $\text{Ba}_{n+1}\text{Si}_{2n}\text{O}_{5n+1}$ ) tatsächlich besonders große WDK von 12 bis  $25 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  in Richtung der Verknüpfung auf. Dabei nimmt mit dem Kondensationsgrad der Zweierketten (d. h., mit der Einschränkung der Möglichkeit der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder, bei Erwärmung durch Faltung aus der Kettenachse zu kippen) der Betrag der Verdrehung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder in Kettenrichtung zu (WDK<sub>[010]</sub>:  $\text{B}_2\text{S}_3 < \text{B}_5\text{S}_8 < \text{H-BS}_2 < \text{T-BS}_2$ ). In der Nähe von Phasengrenzen (Modifikationsänderungen, Schmelzpunkte) nehmen die WDK allgemein zu, sind nicht mehr linear zu beschreiben und erreichen in den Richtungen, in denen eine Verdrehung von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern besonders wirksam ist, Grenzwerte von 30 bis  $50 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ .

Bestimmen charakteristische ringförmige Anteile eine Gerüststruktur, so ist mit dem Einfluß des Kations in allen Richtungen der Struktur zu rechnen. Für die Bariumaluminiumsilicate (H-, T-, M-I- $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ba}_{13}\text{Al}_{22}\text{Si}_{10}\text{O}_{66}$ ) findet man trotz anisotroper Anordnung der Tetraeder im Gerüst keine Anisotropie der Dehnung. Ringförmige Tetraederanordnungen verhalten sich offenbar wie lockere Kugelpackungen großer Ionen (WDK um  $9 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ).

Es ist möglich, mit Hilfe dieser einfachen Modellvorstellungen die Anisotropie der Wärmedehnung komplizierter Strukturen abzuschätzen und in gewissen Grenzen zu beeinflussen. Dabei spielen der gezielte isomorphe Ersatz sowie die Erzeugung fehlerhafter Strukturen eine besondere Rolle. Tabelle 17 stellt die Änderungen der Zelldimensionen der bei 1000 °C erzwungenen Kristallisation aus Gläsern vor. Signifikante Änderungen sind an niedrige Diffusionsgeschwindigkeiten (niedrige Kristallisationstemperatur), große Oberfläche

Tabelle 17. Zusammenfassung der Differenzen der Gittermetrik; „Langzeitkristallisation bei 1000 °C aus Glas-Reaktionen stöchiometrischer Zusammensetzung“

Phase		$\Delta a_0$ in %	$\Delta b_0$ in %	$\Delta c_0$ in %	$\Delta V_0$ in %	Anzahl der Versuche	Temperaturzeit in d
Kettensilicate	T- $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$	+0,16	+0,07	−0,04	+0,17	3	15
	T- $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$	+0,21	+0,13	−0,10	+0,28	1	15
Schichtsilicate	H- $\text{BaSi}_2\text{O}_5$	−0,13	+0,37	−0,05	+0,18	1	15
	T- $\text{BaSi}_2\text{O}_5$	+0,28	+0,02	0,0	+0,27	5	≥ 10
Gerüstalumosilicate	II- $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	−0,37	+0,10	+0,10	−0,14	1	10
	I- $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	+0,12	—	−0,35	−0,15	10	> 1
	$\text{Ba}_{13}\text{Al}_{22}\text{Si}_{10}\text{O}_{66}$	−0,16	—	−0,30	−0,38	1	10

(geringe Kristallitgröße) und eine zur Wirtstruktur passende Nahordnung (Kristallisation aus dem Glas) gebunden. Unterhalb der Temperatur ternärer Eutektika der Nachbarschaft der Probenzusammensetzung kommt es im untersuchten System deshalb immer wieder zu geringfügigen metastabilen Mischbarkeiten. Dabei sind bestimmte Bauelemente der Strukturen austauschfähig, die in der Regel gleichzeitig größere WDK in bestimmten Richtungen verursachen. Im Falle des I-BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> konnte so die Hochmodifikation stabilisiert und die Umwandlung bei 300 °C unterdrückt werden.

Thermodynamisch stabile Mischbarkeiten im ternären System konnten die Autoren bisher nur für Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub> (begrenzte Aluminiumaufnahme des Mullits

ab 1300 °C) und BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (begrenzte Siliciumaufnahme mit steigender Temperatur) nachweisen. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Die Arbeiten wurden finanziell durch die Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG), Frankfurt (Main), die Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF), Köln, und das Bundeswirtschaftsministerium, Bonn, unterstützt. Die Autoren danken herzlich Frau Dr. G. BISSERT und den Herren Dr. H. KATSCHER und Prof. Dr. F. LIEBAU für Diskussion und Einblick in unveröffentlichte Manuskripte. Herr Prof. Dr. O. W. FLÖRKE unterstützte dankenswerterweise die Arbeiten und sah das Manuskript kritisch durch. Frau H. NOWARA und Herrn H. WOLNIAK verdanken die Autoren die sorgfältig durchgeführten Experimente und Messungen.

## 6. Literatur

- [1] ESKOLA, P.: The silicates of strontium and barium. *Amer. J. Sci.*, Ser. 5, **3** (1922) S. 331 – 375.
- [2] THOMAS, R. H.: Phase equilibrium in a portion of the ternary system BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *J. Amer. ceram. Soc.* **33** (1950) S. 35 – 44.
- [3] TOROPOV, N. A.; GALACHOV, F. J. und BONDAR, J. A.: Zustandsdiagramm des Systems BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. (Orig. russ.) *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* (1954) S. 753 – 764. [Ref. Glastechn. Ber. **29** (1956) S. 329.]
- [4] GREBENSCHIKOV, R. G. und TOROPOV, N. A.: Zustandsdiagramm des Systems BaO-SiO<sub>2</sub> im Gebiet des erhöhten Kieselsäuregehaltes. (Orig. russ.) *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **142** (1962) S. 392 – 395.
- [5] ROTH, R. S. und LEVIN, E. M.: Phase equilibria in the subsystem bariumdisilicate-dibariumtrisilicate. *J. Res. Nat. Bureau Stand.* **62** (1959) S. 193 – 200.
- [6] LIN, H. C. und FOSTER, W. R.: Studies in the system BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. III. The binary system sanbornite-celsian. *Mineral. Mag.* **37** (1969) S. 459 – 465.
- [7] SEMLER, C. E. und FOSTER, W. R.: Studies in the system BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. IV. The system celsian-alumina and the join celsian-mullite. *J. Amer. ceram. Soc.* **52** (1969) S. 679 – 680.
- [8] SEMLER, C. E. und FOSTER, W. R.: Studies in the system BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. VI. The system celsian-silica-alumina. *J. Amer. ceram. Soc.* **53** (1970) S. 595 – 598.
- [9] KOCKEL, A. und OEHLSCHEGEL, G.: Bemerkungen zu der Verbindung BaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>. *N. Jb. Miner., Mh.* (1969) S. 15 – 24.
- [10] GEBERT, W.: BaAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>, eine neue Verbindung im System BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *Naturwiss.* **55** (1968) S. 387. [Ref. Glastechn. Ber. **42** (1969) S. 293.]
- [11] GEBERT, W.: Die Kristallstruktur von Ba<sub>13</sub>Al<sub>22</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>66</sub>. *Z. Krist.* **135** (1972) S. 437 – 452.
- [12] PARRISH, W.: Results of the I.U.Cr. precision lattice-parameter project. *Acta cryst.* **13** (1960) S. 838 – 850.
- [13] BURNHAM, C. W.: Lattice constant refinement. *Yearb. Carnegie Inst., Washington* **61** (1962) S. 132 – 139.
- [14] FISHER, D. J.: Calibration of Guinier de Wolff camera. *Z. Krist.* **109** (1957) S. 73 – 80.
- [15] CAMPBELL, W. J. und GRAIN, C.: Thermal expansion of α-alumina. *U.S. Dep. Interior, Mines, Report. Invest.* 5757. 1961. 16 S.
- [16] THORMANN, P.: Dilatometeruntersuchungen auf dem Gebiet der keramischen Roh- und Werkstoffe. *Ber. Dt. keram. Ges.* **46** (1969) S. 583 – 586.
- [17] MEGAW, H. D.: Crystal structures and thermal expansion. *Mater. Res. Bull.* **6** (1971) S. 1007 – 1018.
- [18] WACHTMAN, jr., J. B.; SCUDERI, T. G. und CLEEK, G. W.: Linear thermal expansion of aluminium oxide and thorium oxide from 100° to 1100 °K. *J. Amer. ceram. Soc.* **45** (1962) S. 319 – 323.
- [19] KUDIŁKA, H.: Die thermische Ausdehnung der isotypen Mischreihen-Endglieder Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ermittelt mit einer neuen, lichtstarken Seemann-Bohlin-Kammer. *Mh. Chemie (Wien)* **103** (1972) S. 72 – 80.
- [20] JAY, A. H.: The thermal expansion of quartz by X-ray measurements. *Proc. Roy. Soc. A* **142** (1933) S. 237 bis 247. [Ref. Glastechn. Ber. **12** (1934) S. 176.]
- [21] COENEN, M.: Über die Hoch-Tief-Umwandlung von Quarz. *Silic. ind.* **28** (1963) S. 147 – 156.
- [22] TAYLOR, D.: The thermal expansion behaviour of the framework silicates. *Mineral. Mag.* **38** (1972) S. 593 bis 604.
- [23] YOUNG, R. A. und POST, B.: Electron density and thermal effects in α-quartz. *Acta cryst.* **15** (1962) S. 337 – 346.
- [24] SMITH, G. S. und ALEXANDER, L. E.: Refinement of the atomic parameters of α-quartz. *Acta cryst.* **16** (1963) S. 462 – 471.
- [25] KATSCHER, H. und LIEBAU, F.: Über die Kristallstruktur von Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Ein Silikat mit Dreifachketten. *Naturwiss.* **52** (1965) S. 512 – 513.
- [26] OEHLSCHEGEL, G.: Das binäre Teilsystem BaO·2 SiO<sub>2</sub>-2 BaO·3 SiO<sub>2</sub>. *Glastechn. Ber.* **44** (1971) S. 194 – 204.
- [27] KATSCHER, H. und LIEBAU, F.: Triple, quadruple and quintuple chains in barium silicates. *Acta cryst.* **21** (1966) Suppl., S. A 58 – A 59.
- [28] KATSCHER, H.; BISSERT, G. und LIEBAU, F.: The crystal structure of high-temperature Ba<sub>2</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]. *Z. Krist.* **137** (1973) S. 146 – 158.
- [29] KATSCHER, H.: The structure of the quintuple chain in the bariumsilicate Ba<sub>6</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>26</sub>. *Acta cryst.* **A25** (1969) S. S 107.
- [30] DOUGLASS, R. M.: The crystal structure of sanbornite, BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Amer. Mineral.* **43** (1958) S. 517 – 536.
- [31] BOGDANOVA, G. S. und ORLOVA, E. M.: Strukturänderungen in Gläsern des Systems SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-TiO<sub>2</sub> während des Anfangsstadiums der Kristallisation. (Orig. russ.) *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **2** (1966) S. 537 – 540. [Ref. Glastechn. Ber. **41** (1968) S. 417.]
- [32] TANIGAWA, H. und TANAKA, H.: Kristallisationsuntersuchungen an einigen Gläsern des Systems BaO-SiO<sub>2</sub>. (Orig. jap.) *Bull. Govt. Ind. Res. Inst. Osaka* **18** (1967) S. 62 – 70. [Ref. Glastechn. Ber. **43** (1970) S. 416.]
- [33] PERROTTA, A. J. und SMITH, J. V.: The crystal structure of BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Bull. Soc. Franc. Minér. Cristallogr.* **91** (1968) S. 85 – 87.
- [34] WALLMARK, S. und WESTGREN, A.: X-ray analysis of barium aluminates. *Ark. Kemi, Mineral. u. Geol.* **12 B** (1937) Nr. 35, S. 1 – 4.
- [35] GLASSER, F. P. und DENT GLASSER, L. S.: Crystal chemistry of some AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> compounds. *J. Amer. ceram. Soc.* **46** (1963) S. 377 – 380.
- [36] DO DINH, C. und DURIF, A.: Etude cristallographique de quelques silicates et germanates du type Al<sup>2</sup>BaO<sup>4</sup>. *Bull. Soc. Franc. Minér. Cristallogr.* **87** (1964) S. 108 bis 109.
- [37] DO DINH, C. und BERTAUT, E.-F.: Paramètres atomiques de BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et études des solutions solides BaFe<sub>x</sub>Al<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> et BaGa<sub>x</sub>Al<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>. *Bull. Soc. Franc. Minér. Cristallogr.* **88** (1965) S. 413 – 416.
- [38] ASTM 17-306. *Nat. Bureau Stand., Report* 8944. 1965.
- [39] UCHIKAWA, H. und TSUKIYAMA, K.: Precise determination of BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cell and certification of the formation of iron bearing solid solution. *J. ceram. Assoc. Jap.* **74** (1966) S. 13 – 20.
- [40] ARAMAKI, S. und ROY, R.: Revised phase diagram for the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *J. Amer. ceram. Soc.* **45** (1962) S. 229 – 242. [Ref. Glastechn. Ber. **36** (1963) S. 329.]
- [41] HARIYA, Y.; DOLLASE, W. A. und KENNEDY, G. C.: An experimental investigation of the relationship of mullite to sillimanite. *Amer. Mineral.* **54** (1969) S. 1419 – 1441.

- [42] DUROVIC, S.: Refinement of the crystal structure of mullite. Chem. zvesti, ČSSR **23** (1969) S. 113 – 128.
- [43] BURNHAM, C. W.: Crystal structure of mullite. Yearb. Carnegie Inst., Washington **63** (1963) S. 223 – 227.
- [44] MAZDIYASNI, K. S. und BROWN, L. M.: Synthesis and mechanical properties of stoichiometric aluminium silicate (mullite). J. Amer. ceram. Soc. **55** (1972) S. 548 bis 552.
- [45] BURNHAM, C. W.: Composition limits of mullite, and sillimanite-mullite solid solution problem. Yearb. Carnegie Inst., Washington **63** (1963) S. 227 – 228.
- [46] ASTM 15-776. Nat. Bureau Stand. **25** (1964) Nr. 3.
- [47] MCGEE, T. D. und WIRKUS, C. D.: Mullitization of alumino-silicate gels. Amer. ceram. Soc. Bull. **51** (1972) S. 577 – 581.
- [48] DAVIS, R. F. und PASK, J. A.: Diffusion and reaction studies in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ . J. Amer. ceram. Soc. **55** (1972) S. 525 – 531.
- [49] LYN, H. C. und FOSTER, W. R.: Studies in the system  $\text{BaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ . I. The polymorphism of celsian. Amer. Mineral. **53** (1968) S. 134 – 144.
- [50] TAKEUCHI, I. Y.: A detailed investigation of the structure of hexagonal  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  with reference to its inversion. Mineral. J. Jap. **2** (1958) S. 311 – 332.
- [51] NEWNHAM, R. E. und MEGAW, H. D.: The crystal structure of celsian (barium feldspar). Acta cryst. **13** (1960) S. 303 – 312.
- [52] SMITH, J. V.: The crystal structure of paracelsian,  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Acta cryst. **6** (1953) S. 613 – 620.
- [53] GAZZONI, G.: Al-Ga and Si-Ge diadochy in synthetic  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  and  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Z. Krist. **137** (1973) S. 24 bis 34.
- [54] SORREL, C. A.: Solid state formation of barium, strontium and lead feldspars in clay-sulfate mixtures. Amer. Mineral. **47** (1962) S. 291 – 309.
- [55] STEWART, D. B. und RIBBE, P. H.: Structural explanation for variations in cell parameters of alkalifeldspar with Al/Si ordering. Amer. J. Sci. **267A** (1969) S. 444 – 462.
- [56] CZANK, M. und SCHULZ, H.: Thermal expansion of anorthite. Naturwiss. **58** (1971) S. 94.
- [57] STEWART, D. B. und LIMBACH, D. VON: Thermal expansion of low and high albite. Amer. Mineral. **52** (1967) S. 389 – 413.
- [58] ROY, N. N.: Binary system:  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Nature **206** (1965) S. 501 – 502.
- [59] BRUNO, E. und GAZZONI, G.: On the system  $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ - $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ . I. Ca-Ba substitution in polymorphic modifications of  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Contr. Mineral. Petrol. **25** (1970) S. 144 – 152.
- [60] LIEBAU, F.: Ein Beitrag zur Kristallchemie der Schichtsilikate. Acta cryst. **B 24** (1968) S. 690 – 699.
- [61] YOSHIKI, B. und MATSUMOTO, K.: High-temperature modification of barium feldspar. J. Amer. ceram. Soc. **34** (1951) S. 283 – 286.
- [62] DOV BAHAT: Several metastable alkaline earth feldspar modifications. J. Mater. Sci. **7** (1972) S. 198 – 201.
- [63] SUENO, S.; CAMERON, M.; PAPIKE, J. J. u. a.: High-temperature crystal chemistry of pyroxenes and amphiboles. Acta cryst. **A 28** (1972) S. 69.
- [64] ECKERT, L. J. und BRADT, R. C.: Thermal expansion of  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . J. Amer. ceram. Soc. **56** (1973) S. 229 bis 230.
- [65] JOHNSON, W. und ANDREWS, K. W.: An X-ray study of the inversion and thermal expansion of cristobalite. Trans. Brit. ceram. Soc. **55** (1956) S. 227 – 236. [Ref. Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 21.]

74R0294