

Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie
Band: 42 (1962)
Heft: 2

Artikel: Magnetische Kernresonanz von Al²⁷ in Adular : zur Deutung der Adularstruktur
Autor: Hafner, St. / Hartmann, P. / Laves, F.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-32676>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 07.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Magnetische Kernresonanz von Al^{27} in Adular

Zur Deutung der Adularstruktur

Von *St. Hafner, P. Hartmann* und *F. Laves* (Zürich)

Mit 6 Textfiguren

Abstract

The electric quadrupole splitting of Al^{27} in two adularias was examined and compared with those of microcline and sanidine. Satellites were found in both adularias, which show that the Al/Si distribution must be at least partially ordered. The quadrupole splitting is practically the same as in microcline, and is mirrored in (010). X-ray photographs indicate a monoclinic lattice (no splitting of hkl and hkl reflections). Reasons are given which render a monoclinic, partially ordered structure for the two adularias improbable. The nuclear magnetic resonance spectra can be best explained on the assumption that the adularias consist of very small triclinic but largely ordered domains related to each other by twinning which are coherent to X-rays.

Zusammenfassung

Die elektrische Quadrupolaufspaltung von Al^{27} wurde in zwei Adularen untersucht und mit derjenigen von Mikroklin und Sanidin verglichen. In beiden Adularen konnten Satelliten nachgewiesen werden. Dies zeigt, dass die Al/Si-Verteilung eine zumindest teilweise geordnete sein muss. Die Quadrupolaufspaltung ist praktisch dieselbe wie in Mikroklin. Sie ist spiegelsymmetrisch zu (010). Die Röntgenaufnahmen ergaben ein monoklines Gitter (keine Aufspaltung in hkl- und hkl-Reflexe). Es werden Gründe aufgeführt, die für die beiden Adulare eine monokline, teilweise geordnete Struktur unwahrscheinlich machen. Die Kernresonanzspektren können am besten gedeutet werden, wenn man annimmt, dass sich die Adulare aus sehr kleinen, triklinen, weitgehend geordneten, röntgenographisch kohärenten Domänen zusammensetzen, die zueinander in Zwillingsstellung stehen.

1. Einleitung

Es gibt zwei Modifikationen des K-Feldspates, welche unter geeigneten Bedingungen als im Gleichgewicht befindliche, stabile Modifikationen angesprochen werden können: *Sanidin* und *Mikroclin*.

Sieht man von dem in natürlichen Produkten immer vorhandenen Na-Gehalt ab, so ist in beiden Fällen die chemische Zusammensetzung KAlSi_3O_8 . Fasst man Al und Si als Gerüstionen mit der Bezeichnung G zusammen, so lautet die Formel KG_4O_8 . Zur Charakterisierung der Unterschiede von Sanidin und Mikroclin genügt es, das GO_2 -Gerüst zu diskutieren (vgl. HAFNER und LAVES, 1957; LAVES, 1960).

In diesem GO_2 -Gerüst gibt es zwei topologisch verschiedene G-Positionen; sie seien A und B genannt. Haben alle A-Positionen die gleiche Wahrscheinlichkeit a und alle B-Positionen die gleiche Wahrscheinlichkeit b mit Al besetzt zu sein, so resultiert unter Gleichgewichtsbedingungen zwangsläufig die monoklin-holoedrische Symmetrie C_{2h} . Solches Material nennen wir *Sanidin* und schreiben statt G_4O_8 eine „strukturelle“ Formel $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_8$. Kommt nicht allen A das gleiche a zu und nicht allen B das gleiche b , dann tritt notwendigerweise Symmetrierniedrigung ein. Wird dabei das Volumen der Elementarzelle nicht vervielfacht, so muss sich die Symmetrie C_{2h} zu C_2 , C_s oder C_1 erniedrigen, falls nur vier verschiedene Wahrscheinlichkeiten a_1 , a_2 , b_1 und b_2 zu berücksichtigen sind. Die strukturelle Formel des G_4O_8 -Gerüsts wäre also als $\text{A}_{(1)}\text{A}_{(2)}\text{B}_{(1)}\text{B}_{(2)}$ zu schreiben. Im Falle des Kalifeldspates führt diese Symmetrierniedrigung zur triklinen Symmetrie C_1 . Wir nennen solches Material *Mikroclin*.

Sanidin ist also durch die Ungleichung $a \neq b$ charakterisiert mit der Bedingung $a + b = 0,5$, Mikroclin durch die Ungleichung $a_1 \neq a_2 \neq b_1 \neq b_2$ mit der Bedingung $a_1 + a_2 + b_1 + b_2 = 1$. Rein formal gibt es für *Sanidin* zwei Grenzfälle:

a) $a = b = 0,25$; grösstmögliche Al/Si-Unordnung.

b) $a = 0$, $b = 0,5$; theoretisch grösstmögliche Ordnung. Praktisch dürfte dieses Extremum nicht erreichbar sein, da nach Überschreiten einer gewissen Differenz $b - a$ die Mikroclinordnung einsetzen sollte. Man kann abschätzen, dass der unter Gleichgewichtsbedingungen erreichbare grösste Ordnungsgrad bei etwa $a = 0,1$, $b = 0,4$ liegen dürfte.

Sanidin in der Nähe des Grenzfalles a) nennen wir *Sanidin (hoch)*; die Al/Si-Verteilung ist in A und B eine praktisch rein zufällige. Sanidin in der Nähe des Grenzfalles b) nennen wir *Sanidin (tief)*.

Für den *Mikroclin* gibt es rein formal 3 Grenzfälle:

$$\text{a) } a_1 = a_2 = b_1 = 0; \quad b_2 = 1.$$

Dieser Grenzfall ist der bestmöglich geordnete. Er ist die bei tiefer Temperatur stabile¹⁾ K-Feldspat-Phase. Sie kann im Laboratorium nicht produziert werden, kommt aber in der Natur vor, wo geologische Zeiten für ihre Ausbildung zur Verfügung stehen. Der erste direkte Beweis, dass natürliche Mikrokline maximal trikliner Geometrie²⁾ dem Grenzfall a vollständig geordneter Al/Si-Verteilung entsprechen, wurde von BRUN, HAFNER, HARTMANN, LAVES und STAUB (1960a) erbracht. Messungen der Al^{27} -Kernresonanz bewiesen, dass sich Al in solchen Mikroklinen in einem einzigen Gitterkomplex befindet und diesen daher vollständig besetzt (ein analoges Resultat ergab sich für den Albit)³⁾. Mikrokline, welche bezüglich der Al/Si-Verteilung diesem Grenzfall nahe kommen, nennen wir *Mikroclin (tief)*.

Röntgenuntersuchungen natürlicher K-Feldspäte haben gezeigt, dass eine kontinuierliche Variation der Gittergeometrie existiert, welche von der maximalen Triklinität des Mikroklins (tief) bis zur monoklinen Geometrie des Sanidins reicht.

$$\text{b) } a_1 \sim a_2 \neq b_1 \sim b_2.$$

Bei diesem Grenzfall wird monokline Symmetrie angenähert. Der Grenzfall wird als ein stabiler angesehen, der bei der Umwandlungstemperatur Mikroclin $\rightarrow$ Sanidin (bei etwa 500°C anzunehmen) die Verteilung $a_1 = a_2 \neq b_1 = b_2$ erreicht, womit sich dann — wie oben dis-

¹⁾ Wir nennen eine Phase „stabil“, wenn sie eine Al/Si-Verteilung hat, die bei irgendwelchen Zustandsbedingungen die stabile sein kann. Sind in Phasen infolge von Vorgängen, die nicht im Gleichgewicht abgelaufen sind, Al/Si-Verteilungen entstanden, die unter keinen Bedingungen als stabile auftreten können, so nennen wir diese Phasen „instabil“.

²⁾ Gelegentlich auch „maximaler Mikroclin“ genannt.

³⁾ BAILEY und TAYLOR (1955) bestimmten die Struktur eines intermediären Mikroklins ($\gamma^* = 90^\circ 50'$) und fanden für die vier Gitterkomplexe A_1 , A_2 , B_1 und B_2 vier verschiedene mittlere Abstände zu den nächstbenachbarten Sauerstoffionen. Ihre Folgerung, dass sich Al wegen seines im Vergleich zu Si etwas grösseren Ionenradius zum grössten Teil in *einem* Gitterkomplex befinde, wird somit bestätigt. HAFNER und HARTMANN (1962) haben unter Verwendung der Atomkoordinaten von BAILEY und TAYLOR den elektrischen Kristallfeldgradienten am Ort B_2 zu berechnen versucht. Die gute Annäherung des berechneten Wertes an den aus der Quadrupolaufspaltung von Al^{27} experimentell ermittelten ergab eine Erhärtung der von BAILEY und TAYLOR bestimmten Struktur.

kutiert — die monokline Symmetrie des Sanidins (tief) einstellt ($a_1 = a_2 = a$ etwa 0,1; $b_1 = b_2 = b$ etwa 0,4).

Mikrokline, deren Al/Si-Verteilung in der Nähe des Grenzfalles b liegt, nennen wir *Mikroclin (hoch)*. Solche stabile Mikrokline, welche zwischen (tief) und (hoch) liegen, nennen wir *Mikroclin (intermediär)*.

c) $a_1 \sim a_2 \sim b_1 \sim b_2 \sim 0,25$.

Von diesem Grenzfall wird angenommen, dass er sich nur *instabil*¹⁾ ausbilden kann.

Bei dieser Einteilung wurde die durch Diskussion natürlicher Vorkommen und Laboruntersuchungen wohl begründbare (LAVES, 1952; BAMBAUER und LAVES, 1960) Annahme gemacht, dass es Serien von stabilen und instabilen Mikroklinen geben muss, die sich kontinuierlich vom maximal triklinen Mikroclin (tief) — Grenzfall a — bis zu monoklinem Sanidin — Grenzfälle b bis c — erstrecken. Betrachtet man die Temperatur, als im wesentlichen massgebend dafür, welche a_1 , a_2 , b_1 , b_2 -Werte dem stabilen Zustand entsprechen, so erkennt man, dass der eindimensionalen Variabilität der Temperatur eine dreidimensionale Variationsmöglichkeit der strukturellen Ordnungsparameter gegenübersteht. Neben den stabilen Al/Si-Verteilungen existiert also eine unendliche Mannigfaltigkeit instabil denkbarer Verteilungen.

Es wird gelegentlich nützlich sein, zwischen stabilen und instabilen Mikroklinen beziehungsweise Al/Si-Verteilungen zu unterscheiden, auch wenn es im Einzelfalle schwer sein dürfte, exakte Angaben darüber zu machen, wie stark eine instabile Al/Si-Verteilung von einer stabilen abweicht. Aber das Prinzipielle ist von grösster Wichtigkeit für das Verständnis der Variation natürlicher und künstlich erzeugter K-Feldspat-Zustände beziehungsweise -Varietäten.

Eine in dieser Beziehung besonders interessante Varietät ist *Adular*. „Unter diesem Namen wird der vom gesteinsbildenden Orthoklas oft stark abweichende Kaliumfeldspat der alpinen Klüfte bezeichnet“ (PARKER, 1959). Besonders typisch ist eine durch bevorzugte Ausbildung von {110} bestimmte pseudorhomboedrische Gestalt, die „Adularhabitus“ genannt wird. Häufig kommt auch ein Habitus „säulig“ nach [100] vor.

Man kann mit Bestimmtheit annehmen, dass Adular unter Bedingungen gewachsen ist, unter denen im Gleichgewicht trikliner, weitgehend geordneter Mikroclin hätte entstehen sollen. Tatsächlich zeigen die Kernpartien der meisten Adulare monokline oder nahezu monokline Optik. Auch lässt die Morphologie heute keine Abweichungen von monokliner Symmetrie erkennen.

Tabelle 1. *Untersuchte K-Feldspäte*

Nr.	Feldspat	Erscheinung unter dem Mikroskop	Auslö- schungs- schiefe auf (001)	α^*	γ^*	Triklini- tät Δ	Ausge- schieben. Albitge- halt %	Gelöstes Na in % Ab- Gehalt
1. K 20 S 136	Mikroklin (tief) Crystal Peak, Col.	Grobe Verzwilligung nach Albit- und Periklingesetz. Domänen bis zu 2 mm Grösse Einkristall	18°	90,4°	92,3°	~1,0		~0
2. K 21 S 477	Mikroklin (tief) Hull, Quebec		19°	90,4°	92,4°	~1,0	5—10	~0
3. K 23 S 377	Mikroklin (tief) Perth	sehr fein gegittert bis homo- gen erscheinend	~0°	nicht messbar	92,3°	0,94	40	~0
4. K 22 S 496	Mikroklin (tief bis intermediär) Snarum, Norweg.	sehr fein gegittert bis homo- gen erscheinend	0°—10°	90,25°	91,55°	0,86	25—30	~0
5. K 27 S 1355	Mikroklin (hoch)* Tirschheim, Sach- sen	Verzwilligung m. Domänen von etwa 0,03—0,06 mm Grösse. Zwei Auslöschungs- stellen beobachtbar mit dif- fusen Grenzen. $2V = 60—70^\circ$ „monoklin“ erscheinend; $2V_x = 69^\circ$ AE $\perp$ (010) „monoklin“ erscheinend; $2V_x = 68^\circ$ AE $\perp$ (010) monoklin	1,0°	~90°	90,3°— 90,4°	~0,08	15—20	8
6. K 24	Adular Disentis, Schweiz		~0°	0°	0°	0	0	10
7. K 26 S 1346	Adular Piz Blas, Schweiz		~0°	0°	0°	0	0	13
8. K 25 S 425	Sanidin Laacher See, Deutschland		0°	0°	0°	0	0	11

*) Grosses „Einkristall“-Feldspatauge, 12 cm lang, welches uns durch Vermittlung von Prof. K. H. Scheumann (Bonn) von der Geologischen Kommission in Freiberg (Sachsen) zur Untersuchung überlassen wurde. Es wurde von J. LEHMANN (1884) in dem sogenannten „Augengranulithorizont“ gefunden. K. H. SCHEUMANN (1962) hält diesen Feldspat für einen pegmatitischen Restbestand aus dem vorgranulitischen Paragneis.

Andererseits gibt es aber auch Adulare, die in inhomogener Weise sowohl optisch wie röntgenologisch mehr oder weniger starke Abweichungen von monokliner Symmetrie erkennen lassen (CHAISSON, 1950; LAVES, 1950, 1952; BAMBAUER und LAVES, 1960). Aus diesen experimentellen Daten wurde auf Grund strukturtheoretischer Überlegungen (HAFNER und LAVES, 1957; LAVES, 1960) geschlossen, dass Adulare Al/Si-Verteilungen haben, welche von stabilen Mikroklin-Verteilungen mehr oder weniger abweichen. Die geologischen Zeiten reichten nicht aus, diese zu erreichen. Diese Verteilungen dürften aber geordneter sein, als diejenigen von Sanidin. Die optisch in den Kernpartien der Adulare meist beobachtbare monokline oder nahezu monokline Symmetrie wurde dadurch erklärt, dass relativ stark geordnete „trikline“ Domänen infolge submikroskopischer Grösse und mehr oder weniger ausgeglichener „Verzwilligung“ nach (010) und [010] die ihrer Struktur entsprechenden triklinen optischen Eigenschaften nicht sichtbar zum Ausdruck bringen können.

2. Experimentelles

Nach den positiven Ergebnissen, welche mit Hilfe der Kernresonanz des Al^{27} zur Aufklärung der Ordnungs- und Unordnungs-Zustände des Mikroklin (tief) und Sanidin (hoch) erzielt wurden, bestand die Hoffnung, mit Hilfe der gleichen Methode entscheidende Aussagen über den Adular-Zustand machen zu können.

Für die Messungen der Kernresonanz wurden 2 Adulare, 5 Mikrokline und ein Sanidin ausgewählt. Die Durchmesser der Kristalle betrugen ca. 10–20 mm (Tab. 1 gibt Herkunft, Gitterwinkel und optische Eigenschaften). Die beiden Adularproben entsprechen den optisch mehr oder weniger einheitlich monoklinen Kernpartien der Adulare. Sie sind nicht mit den häufig auftretenden, von optisch triklinen Lamellen aufgebauten Randgebieten parallel (110) zu verwechseln (vgl. BAMBAUER und LAVES, 1960). Beim Mikroklin K 27 handelt es sich vermutlich um einen *Mikroklin (hoch)*, das heisst um einen Kristall, dessen Al/Si-Verteilung Gleichgewichtsbedingungen erhöhter Temperatur nahekommen dürfte, dessen Al/Si-Ordnungsgrad aber heute nicht dem bei Erdoberflächentemperatur maximal möglichen entspricht (vgl. S. 279).

Die Kernresonanzspektren wurden in der von BRUN, HAFNER, LAVES, HARTMANN und STAUB (1960) beschriebenen Weise aufgenommen. Die verwendete Apparatur blieb dieselbe.

3. Diskussion

A. Die Deutung der Kernresonanz-Spektren

Ein Gitterkomplex, der nur aus translativ identischen und zentrosymmetrischen mit Al besetzten Punkten besteht, liefert, entsprechend dem Kernspin $5/2$ von Al^{27} , eine Quadrupolaufspaltung in 5 Resonanzsignale, nämlich in ein Zentralsignal und 4 Satelliten. Fig. 1 zeigt die Lage⁴⁾ der Satelliten eines gut geordneten, maximalen *Mikroklins* (Nr. 1, Crystal Peak, Tab. 1) in Abhängigkeit von der Orientierung des Kristalls zum Magnetfeld $\vec{H}_0$. Der Mikroklin wurde um eine senkrecht zum Magnetfeld $\vec{H}_0$ stehende Achse gedreht. Da der Kristall nach Albit- und Periklingesetz verzwillingt ist, sind total 10 verschiedene Signale zu erwarten (vgl. BRUN et al., 1960a, S. 74—75). In Fig. 1 sind die nur sehr wenig orientierungsabhängigen Zentralsignale, die etwa bei 8,1 K-Gauss liegen, nicht eingetragen. Aus der Orientierungsabhängigkeit der Aufspaltung kann der elektrische Kristallfeld-Gradient am Ort des Al-Kerns bestimmt werden (vgl. BRUN, HAFNER und HARTMANN, 1960b, sowie HAFNER und HARTMANN, 1962).

Im Gegensatz zu Mikroklin können in den Spektren von *Sanidin* keine Satelliten aufgefunden werden, weil sich Al über die 2 nicht gleichwertigen G-Gitterkomplexe *A* und *B* verteilt und jedes Al in seiner Nachbarschaft eine etwas andere Al/Si-Verteilung in den umgebenden G-Plätzen hat. Am Ort jedes Al-Kerns existiert deshalb ein bezüglich Betrag und Orientierung etwas veränderter elektrischer Kristallfeld-Gradient, was Verschiebungen der Satelliten erzeugt. Die Satelliten spalten in so viele verschiedene Signale auf, dass sie im Untergrund verschwinden. Da die Lage des Zentralsignals nur von Effekten zweiter Ordnung beeinflusst wird⁵⁾, das heisst nur sehr wenig von der Orientierung des Kristalls zum Magnetfeld $\vec{H}_0$ abhängt, verschwindet dieses Signal nicht, sondern wird lediglich etwas verbreitert. Die sehr deutliche charakteristische Variation des Resonanzspektrums verschiedener Kristall-Orientierungen im Falle des maximalen Mikroklins ist bei *Sanidin* restlos verloren gegangen (vgl. Fig. 4 und 5).

Alle Spektren der beiden von uns ausgemessenen *Adulare* zeigen

⁴⁾ Die Spektren wurden bei konstanter Frequenz des eingestrahnten Hochfrequenzfeldes durch Variation des Magnetfeldes H_0 (ca. 7—9 KGauss) erhalten. Unter „Lage“ versteht man daher dasjenige Magnetfeld (Angabe in Gauss) bei dem das Signal erscheint.

⁵⁾ Genaue Formulierung der Energieniveaus siehe BRUN und HAFNER (1962).

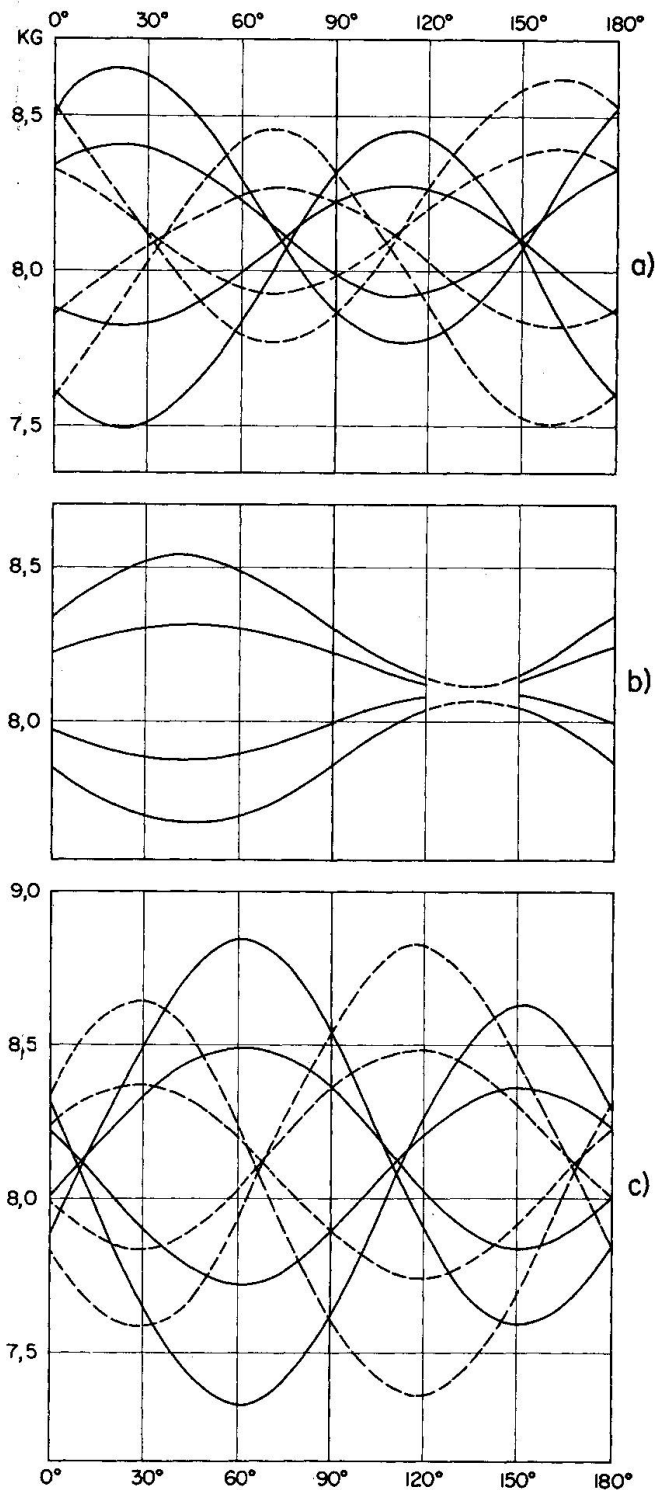


Fig. 1. Mikroklin Nr. 1, Crystal Peak. Orientierungsabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung von Al^{27} . Der Kristall wurde um eine Achse senkrecht zu $\vec{H}^0$ gedreht.

a) Rotation I.

Drehachse = a. Bei 0° ist b^* parallel $\vec{H}_0$.

b) Rotation II.

Drehachse = b^* . Bei 0° ist a senkrecht $\vec{H}_0$.

c) Rotation III.

Drehachse ist eine Achse, die senkrecht auf a und b^* steht. Bei 0° ist a parallel $\vec{H}_0$.

Bei a) und c) ist die Anzahl der Signale wegen der Verzwilligung nach Albitgesetz verdoppelt (ausgezogene und unterbrochene Kurven). Es sind nur die Kurven der Satelliten angegeben. $\text{KG} = \text{KGauss}$.

Bilder, die deutlich *zwischen* denjenigen von Mikroklin und Sanidin liegen. Sie können durch die vier folgenden Punkte charakterisiert werden:

1. Die Spektren zeigen im Gegensatz zum Verhalten des Sanidins eine deutliche Abhängigkeit von der Orientierung des Kristalls im Magnetfeld $\vec{H}_0$ (vgl. Fig. 4).

2. Bei gewissen, speziell orientierten Kristallagen können *Satelliten*

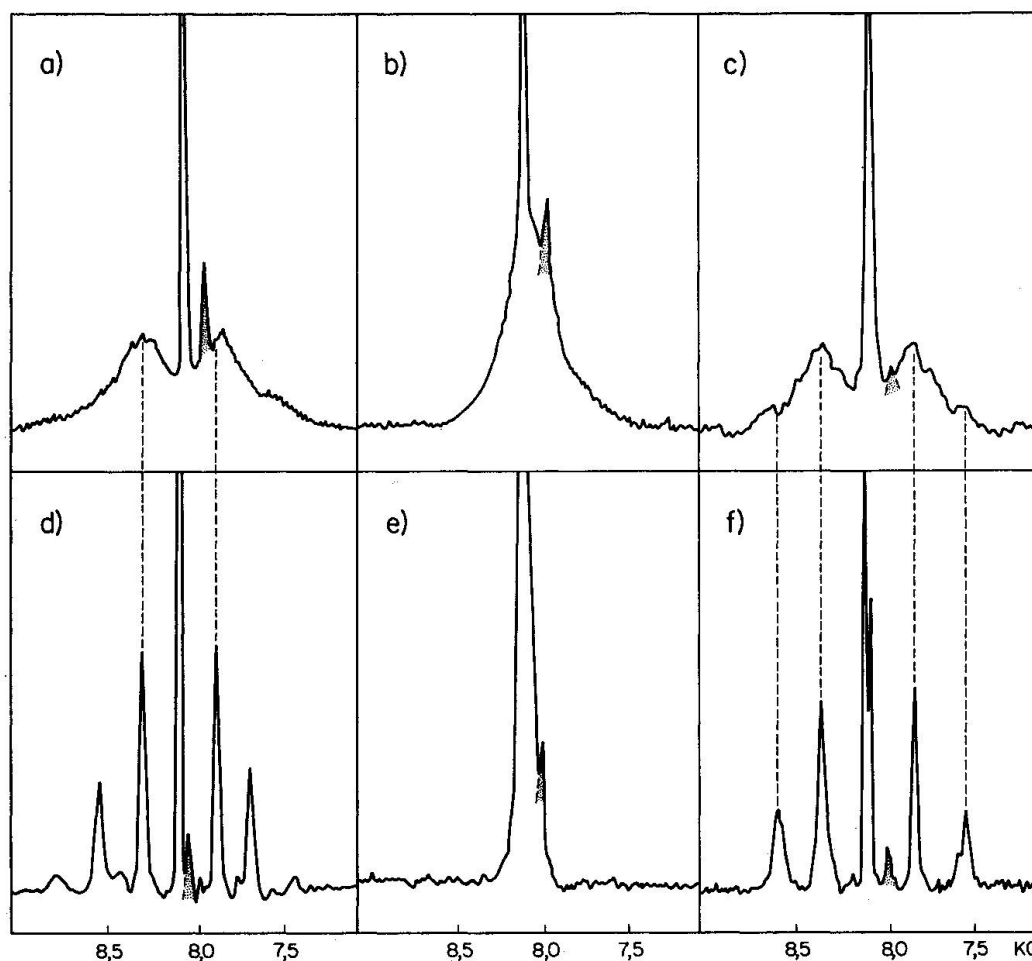


Fig. 2. Kernresonanzspektren von Mikroklin und Adular. Das Auftreten von Satelliten bei Adular zeigt, dass die Al/Si-Verteilung zumindest teilweise geordnet ist. Man erkennt, dass Adular und Mikroklin praktisch dieselbe Quadrupolaufspaltung aufweisen. Die punktierten Signale sind Zentralsignale von Na^{23} .

a), b) und c) Adular Nr. 6 Disentis; d), e) und f) Mikroklin Nr. 1; a) und d) Rotation II, 45° ; b) und e) Rotation II, 135° ; c) und f) Rotation III, 36° . Für f) und c) wurde (aus Vergleichsgründen) als Einstellung 36° gewählt, bei welcher Stellung gemäss Fig. 1c die beiden Gruppen von Satelliten (bedingt durch die Verzwilligung des Mikroklin Nr. 1) zufällig fast zusammenfallen. Die Zentralsignale fallen jedoch nicht zusammen.

nachgewiesen werden (vgl. Fig. 2). Diese sind aber *deutlich verbreitert*. Sie sind nie so scharf wie bei Mikroklin mit gut geordneter Al/Si-Verteilung. Auch können stets nur die *inneren* Satelliten aufgefunden werden (Übergänge $m = \pm 3/2 \rightarrow m \pm 1/2$; m : magnetische Quantenzahl). Die äusseren Satelliten ($m = \pm 5/2 \rightarrow m = \pm 3/2$) sind bereits derart verbreitert, dass sie sich nicht mehr vom Untergrund abheben.

3. Dreht man einen Adularkristall um eine senkrecht zum Magnetfeld $\vec{H}_0$ und gleichzeitig senkrecht zur Kristallrichtung b^* stehende Achse, so sind die Spektren für $+\alpha$ und $-\alpha$ gleich (α : Winkel zwischen $\vec{H}_0$ und b^*). Die elektrische Quadrupolaufspaltung in Adular ist also — soweit messbar — spiegelsymmetrisch zur Kristallebene (010). Vgl. hierzu Fig. 3.

4. Die Spektren der beiden Adulare unterscheiden sich praktisch nicht voneinander.

Aus den Punkten 1 und 2 werden die folgenden Schlüsse gezogen:

a) Beide Punkte beweisen, dass sich Al in Adular bevorzugt in *einem* Gitterkomplex befinden muss. Denn Satelliten können nur beobachtet werden, wenn ein *grosser Teil* des gesamten Al an Orten liegt, wo die elektrischen Kristallfeld-Gradienten bezüglich Symmetrie, Betrag und Orientierung nahezu gleich sind. Dies kann aber nur für Orte im Kristall zutreffen, die nahezu gleiche Umgebung besitzen, und zwar mit gleicher oder zentrosymmetrisch gleicher Orientierung. Die *Verteilung von Al* über die G-Plätze der Struktur muss darum eine *zumindest teilweise geordnete* sein.

b) Ein Vergleich der Adularspektren mit denjenigen von Mikroklin ergibt, dass die durch den Abstand der Satelliten bestimmte elektrische Quadrupolaufspaltung von Al^{27} in beiden K-Feldspäten praktisch dieselbe ist (Fig. 2). Al muss deshalb in Adular wie in Mikroklin den *gleichen* G-Gitterkomplex bevorzugt besetzen. Dies macht sofort verständlich, für welche Orientierungslagen des Adularkristalls im Magnetfeld die Satelliten besonders deutlich und scharf hervortreten. Es sind diejenigen Orientierungen, für welche bei *Mikroklin* kleine Desorientierungen nur ganz geringe Änderungen des Betrages des elektrischen Feldgradienten parallel zum Magnetfeld erzeugen und folglich die Lagen der Satelliten nur sehr wenig ändern. Diese Orientierungen können aus Fig. 1 leicht abgelesen werden. Es sind die Berührungspunkte der horizontalen Tangenten an die Kurven (vgl. zum Beispiel Fig. 3b und 3e mit Fig. 1c). Wählt man jedoch Orientierungen, für die kleine Desorientierungen bereits deutliche Verschiebungen der Satelliten hervorrufen, so können die Satelliten als Signale nur undeutlich oder nicht beobachtet werden.

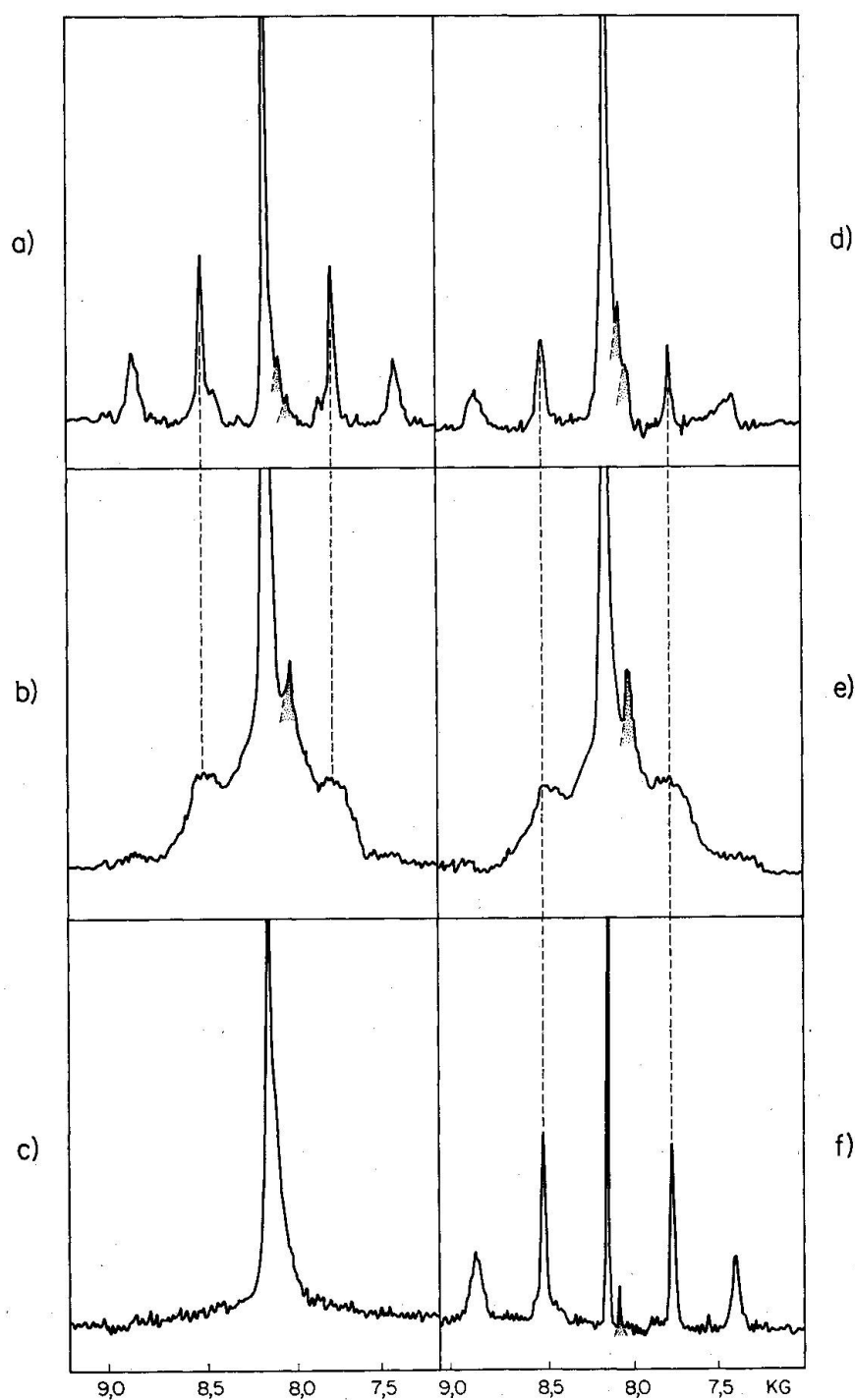


Fig. 3. Kernresonanzspektren von Mikroklin und Adular. Die Adularspektren sind spiegelsymmetrisch zu (010). Die punktierten Signale sind Zentralsignale von Na^{23} , die bei Mikroklin in der Regel verdoppelt sind (vgl. a und d), da der ausgeschiedene Albit nach Albitgesetz verzwillingt ist.

a) und d) Mikroklin Nr. 1, Crystal Peak, verzwillingt; b) und e) Adular Nr. 6, Disentis; c) und f) Mikroklin Nr. 2, Quebec, nicht verzwillingt. a), b) und c) Rotation III, 66° ; d), e) und f) Rotation III, 114° .

Aus Punkt 3 ergibt sich eine weitere Information:

c) Die Al-Verteilung über die möglichen G-Gitterkomplexe — insbesondere die Al-Konzentration des Al-reichen Gitterkomplexes — muss bezüglich der Kristallebene (010) spiegelsymmetrisch sein.

B. Ordnungsgrad, Verzwillingung und Grösse der Einkristalldomänen

Die nachfolgende Diskussion beruht auf den drei untenstehenden, unseres Erachtens nachgewiesenen Aussagen:

1. Die Al/Si-Verteilung der Adularstruktur ist eine zumindest teilweise geordnete.

2. Die Al-Konzentration desjenigen Gitterkomplexes, der die grösste Menge Al umfasst, ist — soweit messbar — spiegelsymmetrisch bezüglich (010).

3. Die gegenseitige Verknüpfung der GO_4 -Tetraeder ist für Adular dieselbe wie für Mikroklin und Sanidin.

Es gibt nur 2 verschiedene Deutungsmöglichkeiten für die Adularstruktur, die mit allen drei Aussagen widerspruchlos vereinbar sind:

α) Die von uns ausgemessenen Kristallkörper (Durchmesser etwa 10–20 mm) sind echte Einkristalle mit echt *monoklinem* Gitter, das heisst (010) ist eine strukturelle Symmetrieebene. Der Kristallkörper ist dann ein Einkristall mit *Sanidinstruktur*, das heisst es liegen zwei G-Gitterkomplexe (*A* und *B*) vor mit Al den zweiten der beiden bevorzugend.

β) Die Kristallkörper bestehen aus sehr vielen zueinander verzwillingten Einkristall-Domänen. Die Verzwillingung kann entweder durch Spiegelung an (010) oder durch Drehung um die b-Achse erfolgt sein, oder es kann sich um eine Kombination beider Zwillingsgesetze handeln. Das Gitter der einzelnen Einkristall-Domänen ist *triklin*. Die Struktur entspricht einer *Mikroklinstruktur*, mit weitgehend geordneter Al/Si-Verteilung.

Wir glauben, dass mehrere *Indizien* die Möglichkeit β als für Adular zutreffend wahrscheinlicher machen. Wir sind uns aber bewusst, dass eine exakte Beweisführung vorderhand nicht möglich ist.

Die Gültigkeit des Falles β muss freilich etwas eingeschränkt werden. Die scharfen⁶⁾ Röntgenreflexe der meisten Adulare — auch der von uns ausgemessenen — entsprechen einem exakt monoklinen Gitter. Die triklinen Einkristalldomänen müssen somit derart klein sein und sich um-

⁶⁾ Lange Belichtungszeiten ergeben zusätzlich zu den scharfen Reflexen diffuse Schwänze, die von diesen ausgehen. Vgl. Punkte a) bis c) auf S. 292.

gebungsmässig derart gegenseitig beeinflussen, dass die (hkl) - und $(\bar{h}\bar{k}l)$ -Reflexe zusammenfallen. Nähert sich jedoch die Grösse der Einkristalldomänen der Grösse der Elementarzelle, so verschwindet der prinzipielle Unterschied zwischen den beiden Fällen α und β . Sie werden identisch. Auch bei einem *echt monoklinen Einkristall* (Fall α) ist natürlich eine gewisse Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass Bereiche mit kurzer „trikliner“ Gitter-Periodizität als Fluktuationen vorkommen, die zueinander in „Zwillingsstellung“ stehen.

In diesem Zusammenhang ist die Beobachtung wichtig, dass die Kernresonanz-Signale der von uns untersuchten Adulare im Vergleich zum maximalen Mikroklin deutlich verbreitert sind (Punkt 2, S. 286). Dies weist darauf hin, dass die für den Fall β angenommenen Einkristalldomänen bezüglich der Al/Si-Verteilung kaum exakt geordnet sein dürften, was wiederum eine Annäherung des Falles β an den Fall α bedeutet. Der Effekt mag zum Teil auch durch die Grenzbereiche „monokliner Symmetrie“ verursacht werden. Dort werden je zwei der vier G-Gitterkomplexe des Mikroklin geometrisch gleichwertig, was eine ungeordnetere Kationenverteilung an jenen Orten bedingt.

Im folgenden seien die Indizien kurz aufgezählt, die für die Strukturmöglichkeit β sprechen:

1. Al^{27} weist in den von uns ausgemessenen Adularen praktisch dieselbe elektrische Quadrupolaufspaltung auf wie in Mikroklin (Punkt b, S. 286). In Fig. 4 ist das Kernresonanzspektrum für diejenige Kristallorientierung im Magnetfeld gegeben, für die Zentralsignal und alle Satelliten ungefähr zusammenfallen⁷⁾. Es handelt sich um die Winkelstellung 135° in Fig. 1b. In Fig. 4 sieht man, dass das Zentralsignal von Mikroklin und Adular durch das Hineinfallen der Satelliten stark verbreitert wird. Bei der gleichen Orientierung von Sanidin fehlt diese Verbreiterung. Das Zentralsignal besitzt praktisch die gleiche Schärfe wie für alle anderen Orientierungen. Wir deuten diese Differenz zu Mikroklin und Adular auf folgende Weise:

Diejenigen Al-Atome, die in Sanidin den Gitterkomplex *B* besetzen, besitzen wegen der ungeordneten Al/Si-Verteilung stark veränderte Nahsymmetrien und haben deshalb veränderte Feldgradienten am Ort ihrer Atomkerne. Der erhöhte Untergrund links und rechts des Zentralsignals von Sanidin stammt teils von Satelliten dieses Aluminiums, teils aber auch von Satelliten des Aluminiums, das den Gitterkomplex *A* von

⁷⁾ Zentralsignal, innere und äussere Satelliten fallen wegen der Effekte zweiter Ordnung nicht exakt zusammen.

Sanidin besetzt. Man darf mit einer gewissen Berechtigung annehmen, dass im entsprechenden Kernresonanzspektrum der Strukturmöglichkeit α die Verbreiterung des Zentralsignals durch das oben diskutierte Hineinfallen der Satelliten wegen der zu hohen Al/Si-Unordnung fehlt. Sollte aber — was unwahrscheinlicher ist — wegen der bereits vorhandenen teilweisen Ordnung dennoch eine Verbreiterung theoretisch nachweisbar sein, so sollten sich auch Satelliten von Al im Gitterkomplex *A* beobachten lassen. Diese Satelliten sollten freilich schwächer, aber dennoch zu beobachten sein. In unseren Adularspektren konnten keine Hinweise in dieser Richtung aufgefunden werden.

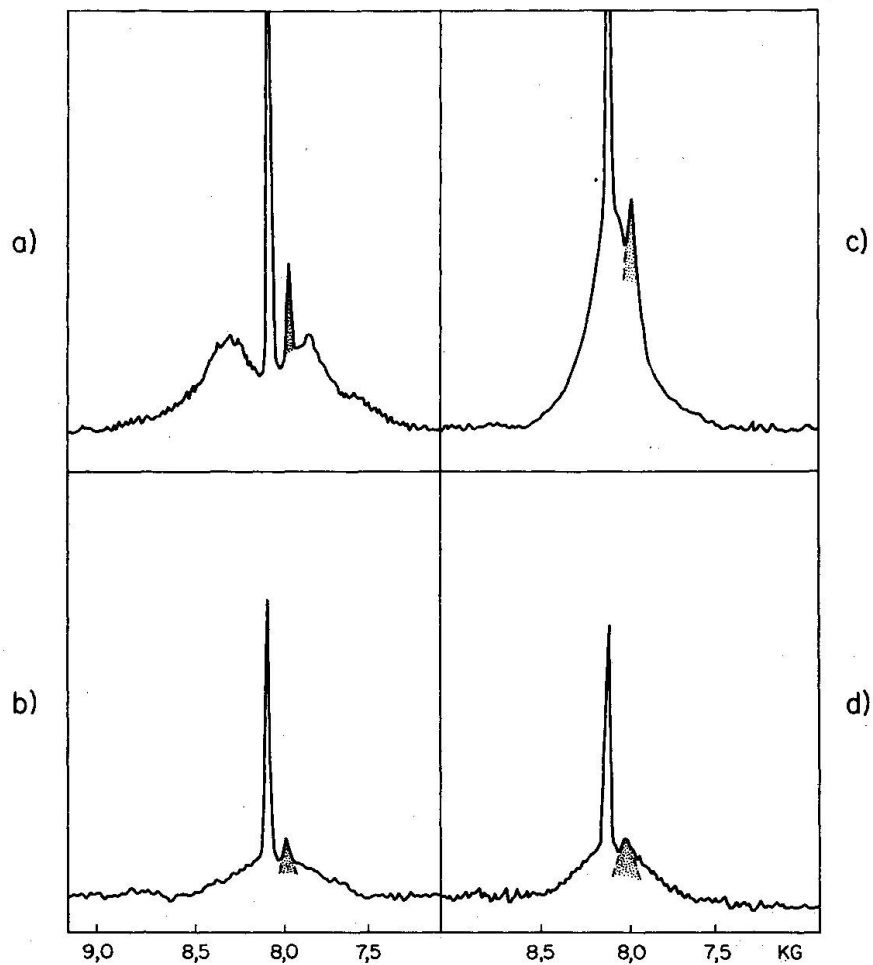


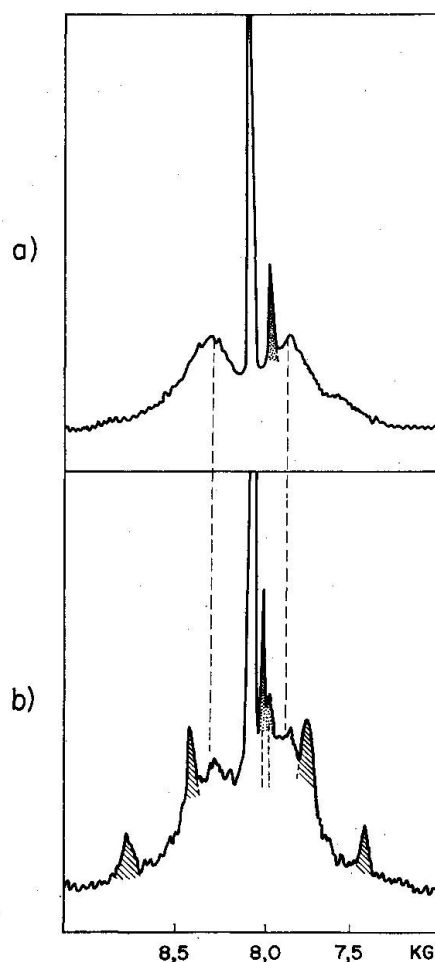
Fig. 4. Kernresonanzspektren von Adular und Sanidin. Die Spektren von Adular zeigen eine deutliche Orientierungsabhängigkeit, die bei Sanidin nahezu fehlt. Bei der Orientierung von Adular nach c) fallen die Satelliten praktisch zusammen; das Zentralsignal wird dadurch deutlich verbreitert.

a) und c) Adular Nr. 6, Disentis; b) und d) Sanidin Nr. 8, Laachersee. a) und b) Rotation II, 45° ; c) und d) Rotation II, 135° .

2. Die Kernresonanzspektren eines *verzwillingten Mikroklin* (hoch — Nr. 5, Tab. 1) lieferten ein weiteres Argument. Die einkristallinen Domänen dieses Mikroklin waren so gross, dass man optisch zwei Orientierungen erkennen konnte. Einkristall-Röntgenaufnahmen ergaben ein *triklines* reziprokes Gitter mit einem etwa 15—20 Minuten von 90° abweichenden Winkel γ^* (Tab. 1). Dennoch zeigte der Mikroklin praktisch dieselben Kernresonanzspektren wie Adular. Die Satelliten waren eher undeutlicher und unschärfer (Fig. 5). Der Mikroklin muss als ein *trikliner*

Fig. 5. Kernresonanzspektren von Adular und Mikroklin (hoch). Schraffierte Signale: Al^{27} -Satelliten von ausgeschiedenem Albit. Punktierte Signale: Zentralsignale von Na^{23} . In a) erscheint das Signal vom gelösten Na. In b) gibt es zwei Signale, weil Na^{23} sich teils im ausgeschiedenen Albit (15—20 %), teils im K-Feldspat gelöst befindet (8 %).

a) Adular Nr. 6, Disentis; b) Mikroklin Nr. 5, Tirschheim. Rotation II, 45° .



K-Feldspat mit deutlich ungeordneter Al/Si-Verteilung erklärt werden (Mikroklin hoch). Die Adulare haben eine mindestens ebenso geordnete Kationenverteilung, ihre Röntgenaufnahmen sind jedoch *monoklin*. Dies scheint uns am besten durch die Existenz der Möglichkeit β — teilweise geordnete, verzwillingte Einkristalldomänen — gedeutet werden zu können.

3. Lang belichtete Röntgenaufnahmen (LAVES, 1950) hatten gezeigt, dass optisch monokline Adulare, von monoklin indizierbaren, scharfen Reflexen ausgehend, diffuse Schwänze erkennen lassen, deren Lage, Länge und Intensität von der Position des Hauptreflexes im reziproken Gitter abhängt. Hieraus konnte geschlossen werden:

a) Die triklinen Domänen haben Gitterwinkel, welche im Prinzip ähnlich sind denen des Mikroklin.

b) Die Domänen haben eine gegenseitige Orientierung, welche dem Albit- und Periklingesetz entsprechen würde.

c) Die Grenzen zwischen den Domänen sind kohärent, das heisst die diffusen Reflexe sind nicht als „Teilchengrösseneffekt“ isolierter Blöcke zu deuten (vgl. die Diskussion zu Fig. 7 in LAVES, 1950).

Diese röntgenographisch nachgewiesenen Domänen wurden seinerzeit auf Grund der Hypothese von BARTH (1934), dass die triklone Symmetrie des Mikroklin eine Folge geordneter Al/Si-Verteilung sei, in folgender Weise gedeutet: Im optisch monoklinen Adular gibt es triklone Bereiche, deren triklone Gitterkomplexe mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit von Al besetzt sind. Die Zwillingsorientierung dieser triklinen Bereiche entspricht einer ursprünglich wirklich monoklinen Symmetrie mit einer dieser Symmetrie genügenden Al/Si-Unordnung. Eine weitere Stütze dieser Deutung konnte durch Messung der Ultrarot-Absorption erbracht werden (LAVES und HAFNER, 1956; HAFNER und LAVES, 1957).

Während die Röntgenuntersuchungen nur imstande sind, Aussagen über das mittlere Verhalten grösserer Bereiche zu machen, gibt die Kernresonanz gemittelte Aussagen über die Umgebung der einzelnen Al-Ionen. Sie ist also eine mehr direkte Methode, mit welcher vorstehend bewiesen werden konnte, dass die Al/Si-Verteilung in den untersuchten Adularen von einer zufälligen Verteilung abweicht, und es konnte höchstwahrscheinlich gemacht werden, dass sich diese Abweichung von zufälliger Verteilung in der Existenz submikroskopischer trikliner Domänen manifestiert, die eine Al/Si-Verteilung haben, welche mit monokliner Symmetrie unverträglich ist.

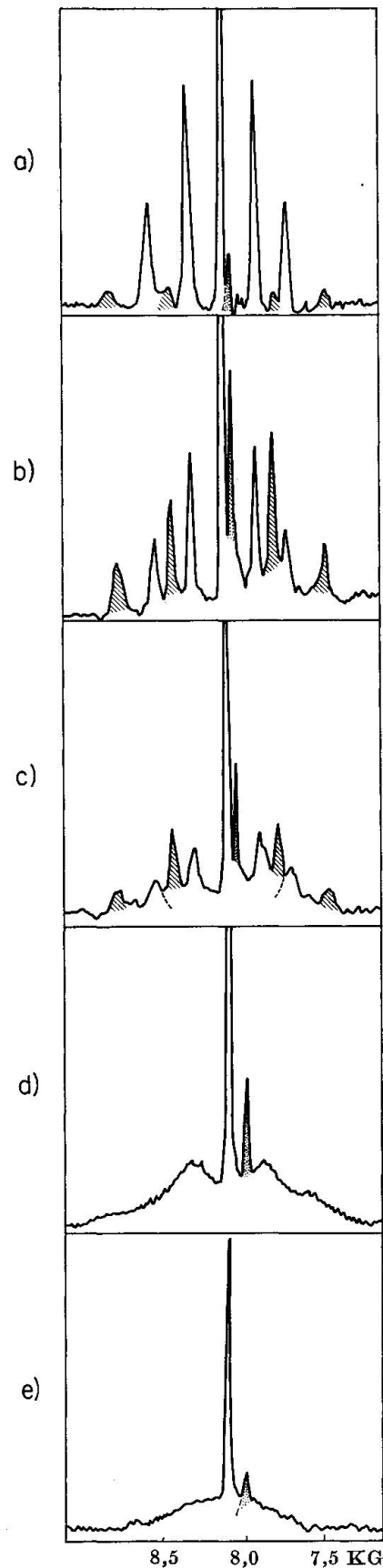
Wir betrachten derartige Adular-Zustände als instabile (bei keiner Temperatur stabil mögliche) röntgenographisch kohärente (quasihomogene) Aggregate trikliner Domänen⁸⁾, welche ihre Existenz dem Um-

⁸⁾ Eine herausgegriffene Einkristall-Domäne wäre gemäss den Definitionen von S. 280 ein *instabiler*, zwischen den Grenzfällen a) und c) — vermutlich näher bei a) — liegender *Mikroklin*.

stand verdanken, dass der Übergang in die entsprechende stabile triklin Phase (entweder als Einkristall oder als Polykristall mit röntgenographisch inkohärenten Grenzen, zum Beispiel scharfen Zwillingsgrenzen) mit grossen kinetischen Schwierigkeiten (zum Beispiel der Aufbringung von Grenzflächenenergien) verbunden ist.

Fig. 6. Kernresonanzspektren von 3 verschiedenen Mikroklinen, Adular und Sanidin. Man beachte die Intensität der Satelliten von K-Feldspat und ausgeschiedenem Albit, die Triklinität des Gitters und die Erscheinung unter dem Mikroskop. Schraffierte Signale: Satelliten des ausgeschiedenen Albits. Punktierte Signale: Zentralsignale Na^{23} . Sie sind bei d) und e) verschoben, weil hier Na sich nicht im Albit, sondern im K-Feldspat gelöst befindet.

- a) Mikroklin Nr. 1; maximaler ($\gamma^* = 92,3^\circ$), grob verzwillingter Mikroklin (tief) mit etwa 5 % sichtbar ausgeschiedenem Albit.
- b) Mikroklin Nr. 3; maximaler ($\gamma^* = 92,3^\circ$), sehr fein verzwillingter bis optisch monoklin erscheinender Mikroklin (tief) mit etwa 40 % sichtbar ausgeschiedenem Albit.
- c) Mikroklin Nr. 4; fast maximaler ($\gamma^* = 91,55^\circ$), sehr fein verzwillingter bis optisch monoklin erscheinender Mikroklin mit etwa 25—30 % sichtbar ausgeschiedenem Albit.
- d) Adular Nr. 6; optisch und röntgenographisch monoklin; gelöster Albitgehalt = 10 %.
- e) Sanidin Nr. 8; gelöster Albitgehalt = 11 %. Rotation II, 45° .



Den Professoren K. H. Scheumann (Bonn), T. F. W. Barth (Oslo) und J. Frechen (Bonn) danken wir herzlichst für die Überlassung der Proben Nr. 5, 4 und 8 der Tabelle I. Herrn R. Gubser und Herrn H. J. Scheel danken wir für Röntgenuntersuchungen. Herrn Prof. E. Brun danken wir für wertvolle Diskussionen.

Die Arbeit wurde durch einen Kredit der Kommission für Atomwissenschaft des Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung ermöglicht.

Literaturverzeichnis

- S. W. BAILEY and W. H. TAYLOR (1955): The structure of a triclinic potassium feldspar. *Acta Cryst.* 8, 621—632.
- H. BAMBAUER und F. LAVES (1960): Zum Adularproblem. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* 40, 177—205.
- T. F. W. BARTH (1934): Polymetric phenomena and crystal structures. *Am. J. Sci.* 27, 273—286.
- E. BRUN, ST. HAFNER, P. HARTMANN, F. LAVES und H. STAUB (1960a): Magnetische Kernresonanz zur Beobachtung des Al/Si-Ordnungs-/Unordnungsgrades in einigen Feldspäten. *Z. Kristallogr.* 113, 65—76.
- E. BRUN, ST. HAFNER und P. HARTMANN (1960b): Elektrische Quadrupolwechselwirkungen in einigen Feldspäten. *Helvet. Phys. Acta* 33, 495.
- E. BRUN und ST. HAFNER (1962): Die elektrische Quadrupolaufspaltung von Al^{27} in Spinell (MgAl_2O_4) und Korund (Al_2O_3). I. Paramagnetische Kernresonanz von Al^{27} und Kationenverteilung in Spinell. *Z. Kristallogr.* 117, 37—62.
- U. CHAISSON (1950): The optics of triclinic adularia. *J. Geol.*, 58, 537—547.
- ST. HAFNER und F. LAVES (1957): Ordnung/Unordnung und Ultrarotabsorption. II. Variation der Lage und Intensität einiger Absorptionen von Feldspäten. Zur Struktur von Orthoklas und Adular. *Z. Kristallogr.* 109, 204—225.
- ST. HAFNER und P. HARTMANN (1962): Measurements and calculations of electric field gradients in feldspars. *Bulletin AMPERE* (Eindhoven) sowie *Helvet. Phys. Acta* (im Druck).
- F. LAVES (1950): The lattice and twinning of microcline and other potash feldspars. *J. Geol.*, 58, 548—571.
- (1952): Phase relations of the alkali feldspars. *J. Geol.*, 60, 436—450 und 549—574.
- (1960): Al/Si-Verteilungen, Phasen-Transformationen und Namen der Alkalifeldspäte. *Z. Kristallogr.* 113, 265—296.
- F. LAVES und ST. HAFNER (1956): Ordnung/Unordnung und Ultrarotabsorption. I. (Al,Si)-Verteilung in Feldspäten. *Z. Kristallogr.* 108, 52—63.
- J. LEHMANN (1884): Untersuchungen über die Entstehung der altkrystallinen Schiefergesteine mit besonderer Bezugnahme auf das Sächsische Granulitgebirge. Monographie und Atlas (speziell S. 202), Bonn.
- R. L. PARKER (1959): Mineralienkunde. Ott-Verlag, Thun/München.
- K. H. SCHEUMANN und H. J. BEHR (1962): Konvergenzerscheinungen am Rande des Sächsischen Granulits. *Abh. d. Sächs. Akad.* (Im Druck.)

Institut für Kristallographie und Petrographie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

Manuskript eingegangen am 13. Juni 1962.