

References

- BACON, G. E. (1962). *Proc. Roy. Soc. A* **266**, 95.
 BAUR, W. H. (1964a). *Acta Cryst.* **17**, 863.
 BAUR, W. H. (1964b). *Acta Cryst.* **17**, 1167.
 BAUR, W. H. (1964c). *Acta Cryst.* **17**, 1361.
 BERGHUIS, J., HAANAPPEL, I. J. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
 BONAMICO, M., MAZZONE, G., VACIAGO, A. & ZAMBONELLI, L. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 898.
 BROWN, D. I. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 654.
 CAVALCA, L., DOMIANO, P., FAVA GASPARRI, G. & BOLDRINI, P. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 878.
 CAVALCA, L., FAVA GASPARRI, G., ANDRETTI, G. D. & DOMIANO, P. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 90.
 CAVALCA, L., NARDELLI, M. & BRANCHI, G. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 688.
 CORAZZA, E., SABELLI, C. & GIUSEPPETTI, G. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 683.
 CROMER, DON T., KAY, M. I. & LARSON, A. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 383.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 72.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 754.
 DAWSON, B. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 403.
 GRIMES, N. W., KAY, H. F. & WEBB, N. N. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 823.
 IITAKA, Y., SHIMIZU, K. & KWAN, T. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 803.
 KUNCHUR, N. R. & TRUTER, M. R. (1958b). *J. Chem. Soc.* p. 3478.
 LARSON, A. L. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 717.
 MARGULIS, T. N. & TEMPLETON, D. H. (1962). *Z. Kristallogr.* **117**, 344.
 MONTGOMERY, H. & LINGAFELTER, E. C. (1964a). *Acta Cryst.* **17**, 1295.
 MONTGOMERY, H. & LINGAFELTER, E. C. (1964b). *Acta Cryst.* **17**, 1478.
 MONTGOMERY, H. & LINGAFELTER, E. C. (1966a). *Acta Cryst.* **20**, 659.
 MONTGOMERY, H. & LINGAFELTER, E. C. (1966b). *Acta Cryst.* **20**, 728.
 MONTGOMERY, H. & LINGAFELTER, E. C. (1966c). *Acta Cryst.* **20**, 731.
 NARDELLI, M., CAVALCA, L. & BRAIBANTI, A. (1957). *Gazz. chim. Ital.* **87**, 137.
 NARDELLI, M. & CHIERICI, I. (1958). *Ric. sci.* **28**, 1016.
 NARDELLI, M. & FAVA, G. (1960). *Ric. sci.* **30**, 898.
 NARDELLI, M., MUSATTI, A., DOMIANO, P. & ANDRETTI, G. D. (1964). *Ric. sci.* **34**, II-A, 711.
 NARDELLI, M., MUSATTI, A., DOMIANO, P. & ANDRETTI, G. D. (1965). *Ric. sci.* **35**, II-A, 469, 477, 807.
 OKAYA, Y., AHMED, M. S., PEPINSKY, R. & VAND, V. (1957). *Z. Kristallogr.* **109**, 367.
 OKAYA, Y. & KNOBLER, C. B. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 928.
 ROLLETT, J. S. & SPARKS, R. A. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 273.
 SCHAEFER, W. P. & MARSH, R. E. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 735.
 SINGER, J. & CROMER, D. T. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 719.
 STAM, C. H. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 317.
 TEMPLETON, L., TEMPLETON, D. H. & ZALKIN, A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 933.
 THOMAS, L. H. & UMEDA, K. (1957). *J. Chem. Phys.* **26**, 293.
 TRUTER, M. R. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 556.
 ZALKIN, A., RUBEN, H. & TEMPLETON, D. H. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1219.
 ZALKIN, A., RUBEN, H. & TEMPLETON, D. H. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 235.

Acta Cryst. (1968). B24, 690

Ein Beitrag zur Kristallchemie der Schichtsilikate

VON F. LIEBAU

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Kiel, Deutschland

(Eingegangen am 3. April 1967)

Herrn Prof. Dr. G. Menzer zum 70. Geburtstag gewidmet

The great number of $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -layer silicates is primarily due to the differences in size and charge of the cations. Anhydrous layer-silicates show an increasing degree of convolution of layers with decreasing radius/charge ratio of cations, the size of cation sites between layers decreasing at the same time. This explains why 1+ cations form anhydrous layer silicates and 2+ cations of small or medium size and 3+ cations do not. In hydrous layer silicates the $[\text{MeO}(\text{OH})_n]$ polyhedra are 'effective' cations. The deviation from a plane conformation increases with increasing ratio radius/charge, from $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ and the bent serpentines to the ruffled ones of pyrosmalite and apophyllite.

Zu der grossen Gruppe der Schicht- oder Phyllosilikate zählen bekanntlich alle die Silikate, bei denen die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder über gemeinsame Sauerstoffatome zu zweidimensional ausgedehnten Schichten verknüpft sind. Wenn auch die Art der Verknüpfung der Tetra-

eder zu Schichten und damit deren Symmetrie sehr verschieden sein kann – eine systematische Übersicht gibt Liebau (1962) – so gleichen sich doch alle bisher beschriebenen Silikatschichten darin, dass jedes ihrer $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder über gemeinsame Sauerstoffatome an

drei andere gebunden ist,* so dass die Zusammensetzung $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ resultiert. Lockerer gebaute Tetraederschichten mit einem Verhältnis O: Si > 2,5 wurden bisher in keinem Fall gefunden.

Übersicht über die bekannten Schichtsilikate

Vergleicht man die Kristallstrukturen der Schichtsilikate miteinander, so drängt sich die Einteilung in folgende zwei Gruppen auf:

- (1) Wasserfreie† Schichtsilikate der allgemeinen Formel $A_m(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$.
- (2) Wasserhaltige† Schichtsilikate von oft recht komplizierter Zusammensetzung, in denen das Wasser in Form von Hydroxylgruppen, manchmal ausserdem in Form von H_2O -Molekülen enthalten ist.

In Tabelle 1 sind die bisher in der Literatur beschriebenen *wasserfreien Schichtsilikate* zusammengestellt. Ihre Zahl ist verglichen mit derjenigen der *wasserhaltigen Schichtsilikate* relativ klein. Als natürliche Minerale sind bisher nur BaSi_2O_5 (Sanbornit), $\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$ (Gillespit) und $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ (Cuprorivaït) gefunden worden.

Soweit die Kristallstrukturen der wasserfreien Schichtsilikate bekannt sind, besitzen sie folgende gemeinsame charakteristische Eigenschaften:

- (a) Die $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schichten sind mehr oder weniger stark gefaltet;
- (b) die nur an ein Siliziumatom gebundenen Sauerstoffatome (freie Tetraederecken) weisen zur Hälfte nach einer, zur Hälfte nach der anderen Seite der Schicht;

* Prehnit $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2$ enthält – als einzige bisher bekannte Ausnahme eines Schichtsilikates – ebenso viele Tetraeder, die über zwei wie solche, die über drei Brückensauerstoffatome mit anderen verknüpft sind, so dass sich ebenfalls die Zusammensetzung $[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5]$ ergibt (Preisinger, 1965).

† Diese in der vorliegenden Arbeit verwandte Definition der Begriffe 'wasserhaltig' und 'wasserfrei' sagt nichts darüber aus, in welcher Form das 'Wasser' in der jeweiligen Struktur enthalten ist.

(c) die $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schichten haben tetragonale, rhombische oder pseudorhombische Symmetrie.

Fig. 1 gibt eine schematische Darstellung der Schichttypen einiger bisher strukturell näher untersuchter wasserfreier Schichtsilikate. Zur Gruppe der *wasserhaltigen Schichtsilikate* gehören vor allem die sehr zahlreich und in der Natur sehr weit verbreiteten Glimmer und Tonminerale. Ihre $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schichten weichen nur wenig von dem in Fig. 2 dargestellten Typ ab und sind durch folgende Eigenschaften charakterisiert:

- (a) Die $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schichten sind flach;
- (b) die freien Tetraederecken weisen nur nach einer Seite der Schicht;
- (c) die Schichten haben hexagonale oder pseudo-hexagonale Symmetrie.

Die wenigen Ausnahmen von (a) und (b) werden auf Seite 695 näher besprochen. Ein solcher Vergleich der Strukturen wasserfreier und wasserhaltiger Schichtsilikate lässt auf den ersten Blick den Eindruck entstehen, als würde es sich hier um zwei prinzipiell verschiedene Gruppen von Strukturen handeln, denen nur die Anwesenheit von Schichten der Zusammensetzung $[\text{Si}_2\text{O}_5]_x^{2x-}$ gemeinsam ist.

Dieser Eindruck wird zunächst noch verstärkt, wenn man untersucht, welche Kationen Schichtsilikate der einen oder der anderen Gruppe bilden. Eine Betrachtung der Tabelle 2 und der ersten drei Spalten der Tabelle 1 zeigt, dass die einwertigen Kationen unabhängig von ihrer Grösse* wasserfreie Schichtsilikate bilden. Während von den zweiwertigen Kationen nur die grossen Bariumionen ein wasserfreies Phyllosilikat der Formel $A^{\text{II}}\text{Si}_2\text{O}_5$, den Sanbornit, zu bilden vermögen, ist kein einziges solches Silikat der Formel $A_2^{\text{III}}(\text{Si}_2\text{O}_5)_3$ bekannt. Von den kleinen zweiwertigen Kationen wie Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} und den drei-

* In Tabelle 2 sind die Radien der wichtigsten Kationen nach Ahrens (1952) zusammengestellt.

Tabelle 1. Übersicht über die bis jetzt bekannten wasserfreien Schichtsilikate

$A^{\text{I}}\text{Si}_2\text{O}_5$	$A^{\text{II}}\text{Si}_2\text{O}_5$	$A^{\text{I}}_m B^n(\text{Si}_2\text{O}_5)_p$	$A^{\text{II}}B^{\text{III}}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$
$\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (1)	BaSi_2O_5	LiKSi_2O_5 (7)	$\text{MgBa}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$ (9)
$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$		$\text{Li}_2\text{K}_4(\text{Si}_2\text{O}_5)_3$ (7)	
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (2), (3)			$\text{CaMe}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$ (10)
$\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (4)		$\text{K}_4\text{Ca}(\text{Si}_2\text{O}_5)_3$ (8)	$\text{SrMe}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$ (10)
$\text{Tl}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (4)			
$\text{Rb}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (5)		$\text{K}_8\text{Ca}(\text{Si}_2\text{O}_5)_5$ (8)	$\text{BaMe}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$ (10)
$\text{Cs}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (?)			[Me = Fe, Co, Ni, Cu]
$\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (6)		$\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$	

- (1) Liebau (1964)
- (2) Willgallis & Range (1964)
- (3) Williamson & Glasser (1966)
- (4) Schweinsberg & Liebau (1967)
- (5) Kracek (1932)
- (6) Liebau (1961)
- (7) Sheybany (1948, 1949)
- (8) Morey, Bowen & Kracek (1930, 1931)
- (9) Grebenstschikow (1962)
- (10) Grebenstschikow (1961)

wertigen Kationen wie Al^{3+} gibt es also keine wasserfreien Schichtsilikate; dies sind jedoch gerade die Kationen der typischen wasserhaltigen Phyllosilikate.

Obwohl diese Feststellung den Unterschied zwischen diesen beiden Gruppen von Schichtsilikaten noch ver-

stärkt, liefert sie doch gleichzeitig den Schlüssel zu einem Verständnis ihrer Strukturen, indem sie die Bedeutung von Wertigkeit und Grösse der Kationen für die Zugehörigkeit zu einer der beiden Gruppen erkennen lässt.

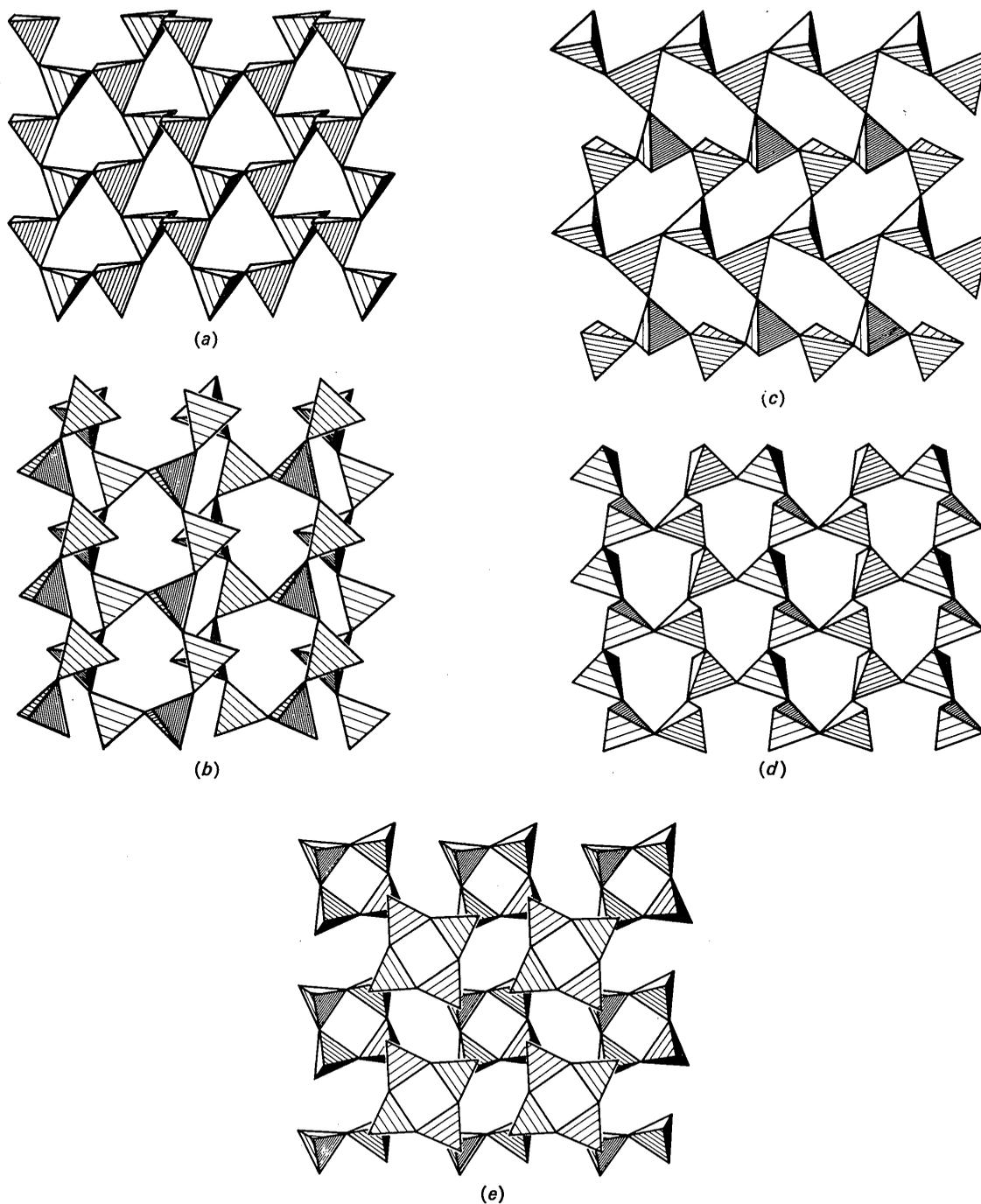


Fig. 1. Bisher bekannte $[Si_2O_5]$ -Schichttypen wasserfreier Schichtsilikate. (a) $Li_2Si_2O_5$, (b) Petalit, $LiAlSi_4O_{10}$, (c) β - $Na_2Si_2O_5$, (d) Sanbornit $BaSi_2O_5$, (e) Gillespit $BaFeSi_4O_{10}$.

Zusammenhang zwischen Kationengrösse und -wertigkeit und der Struktur der $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schichten

Wasserfreie Schichtsilikate

Eine Schicht der Zusammensetzung $[\text{Si}_2\text{O}_5]_x^{2x-}$ ist Trägerin einer negativen Ladung pro $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder. Ein einwertiges Kation kann die negative Ladung eines Tetraeders, ein zweiwertiges Kation die Ladungen zweier Tetraeder kompensieren usw. Da die negativen Ladungen an den Sauerstoffatomen lokalisiert sind, die nur an ein Siliziumatom gebunden sind, werden die Kationen überwiegend an diese freien Tetraederecken gebunden sein.

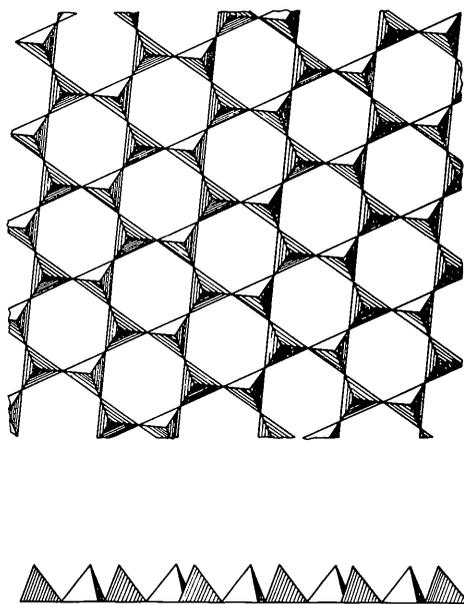


Fig. 2. Der $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schichttyp der Glimmer und zahlreicher Tonminerale.

Um eine flache Tetraederschicht der in Fig. 2 skizzierten Form mit einwertigen Kationen abzusättigen, sollte bei Vernachlässigung der Abstosskräfte zwischen den Kationen der Platzbedarf dieser Kationen etwa so gross sein wie derjenige eines $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeders dieser Schicht. Eine einfache Überschlagsrechnung ergibt, dass dies bei einem Kationenradius von etwa 1,8 Å der Fall ist. Da, abgesehen vom Franziumion Fr^+ , alle nicht komplexen Kationen kleiner sind, sollten flache $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schichten in Silikaten mit monatomaren, einwertigen Kationen nicht stabil sein.

Bei kleineren einwertigen Kationen werden sich die Tetraederschichten infolge der elektrostatischen Anziehung derart an die Schicht von Kationen anschmiegen, dass es zu einer Wellung der Schichten kommt. Diese Wellung wird um so stärker ausgeprägt sein, je kleiner die Kationen sind. Bei sehr kleinen Kationen sollten die Schichten eine ausgesprochene Faltung aufweisen. Sieht man wieder von der Kationen-Kationen-Abstossung ab, so wird dieser Sachverhalt durch Fig. 3(b) und (c) wiedergegeben. Infolge der tatsächlich vorhandenen gegenseitigen Abstossung der Kationen werden sich diese alternierend auf beide Seiten der $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schicht verteilen [Fig. 3(d)], so dass die freien Ecken der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder abwechselnd nach beiden Seiten der Schicht weisen.

Dieses anschaulich abgeleitete Bild der Struktur der Schichtsilikate steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Kristallstrukturbestimmungen von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Wie aus Fig. 4(a), (b), (c), (d) ersichtlich ist, nimmt die Stärke der Faltung der $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schichten in diesen Strukturen tatsächlich mit wachsendem Kationenradius ab.

Da ein zweiwertiges Kation A^{II} die Ladungen zweier $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder zu kompensieren hat, ist bei gleicher Kationengrösse die Faltung der Schichten im $\text{A}^{\text{II}}\text{Si}_2\text{O}_5$ erheblich stärker als in einem Silikat $\text{A}^{\text{I}}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ mit gleich grossem Kation A^{I} . Im Einklang damit liegt die Stärke

Tabelle 2. Zusammenhang zwischen Kationengrösse und -wertigkeit und dem Wassergehalt von Schichtsilikaten

Spalte 1 Element, Ionenladung
 Spalte 2 Kationenradius in Å nach Ahrens (1952)
 Spalte 3 Wassergehalt der Schichtsilikate [F =wasserfrei, H =wasserhaltig, (H)=wasserhaltiges Schichtsilikat nur bei Einbau grösserer Kationen in die Tetraederschicht, – = kein Schichtsilikat bekannt]

Me ^I			Me ^{II}			Me ^{III}		
1	2	3	1	2	3	1	2	3
H ⁺		<i>F</i>	Be ²⁺	0,35	–	Al ³⁺	0,51	<i>H</i>
Li ⁺	0,68	<i>F</i>	Mg ²⁺	0,66	<i>H</i>	Ga ³⁺	0,62	–
Na ⁺	0,97	<i>F</i>	Ni ²⁺	0,69	<i>H</i>	Cr ³⁺	0,63	(<i>H</i>)
Ag ⁺	1,26	<i>F</i>	Co ²⁺	0,72	<i>H</i>	Fe ³⁺	0,64	(<i>H</i>)
K ⁺	1,33	<i>F</i>	Fe ²⁺	0,74	(<i>H</i>)	Mn ³⁺	0,66	–
Rb ⁺	1,47	<i>F</i>	Zn ²⁺	0,74	(<i>H</i>)	V ³⁺	0,74	<i>H</i>
Tl ⁺	1,47	<i>F</i>	Mn ²⁺	0,80	<i>H</i>	Ti ³⁺	0,76	–
Cs ⁺	1,67	?	Sn ²⁺	0,93	–	In ³⁺	0,81	–
Fr ⁺	1,80	–	Cd ²⁺	0,97	–	Sc ³⁺	0,81	–
			Ca ²⁺	0,99	<i>H</i>	Bj ³⁺	0,96	–
			Sr ²⁺	1,12	–	Lantha-	0,85 bis	–
			Pb ²⁺	1,20	–	niden ³⁺	1,06	–
			Ba ²⁺	1,34	<i>F</i>	Ce ³⁺	1,07	–
						Hg ³⁺	1,10	–

der Faltung der $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schichten im Sanbornit BaSi_2O_5 [Fig. 5(a)] etwa in der Mitte zwischen derjenigen von α - und β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Auch die bereits erwähnte merkwürdige Beobachtung, dass die kleinen Erdalkaliionen Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} und Sr^{2+} ebensowenig wasserfreie Silikate der Formel $\text{A}^{\text{II}}\text{Si}_2\text{O}_5$ bilden wie wasserfreie Schichtsilikate dreiwertiger Kationen bekannt sind, lässt sich unter Zuhilfenahme der vorstehend entwickelten Vorstellungen verstehen. Je stärker die Faltung der Schichten ist, umso kleiner werden die zwischen den Sauerstoffatomen befindlichen Plätze, in denen sich die Kationen befinden. So nehmen die Koordinationszahlen der Kationen von 6 im β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ über 5 im α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 4 im $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ auf formal 2 in der Phyllokieselsäure $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ab. Die wegen des grösseren Abstandes zwischen den zweiwertigen Kationen einer $\text{A}^{\text{II}}\text{Si}_2\text{O}_5$ -Struktur erforderliche stärkere Faltung der Schichten würde auf so kleine Lücken zwischen den Sauerstoffionen führen, dass die kleinen bis mittelgrossen Erdalkaliionen darin nicht unterzubringen wären. Nur beim BaSi_2O_5 sind diese Lücken gerade noch gross genug, die Ba^{2+} -Ionen zu beherbergen, wobei sich diese jedoch mit der für Ba^{2+} ungewöhnlich niedrigen Koordinationszahl 7 abfinden müssen.

Die kleinen Ionen der Übergangsmetalle Fe, Co, Ni und Cu geben mit den Erdalkaliionen nur dadurch wasserfreie Schichtsilikate der Formel $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{II}}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$, dass sie in diesen Strukturen infolge der starken Faltung der $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schichten [Fig. 5(b)] planare Viererkoordination annehmen, eine Koordination, die zumindest beim Fe^{2+} bisher unbekannt war. Beim Petalit, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, beträgt die mittlere Wertigkeit der Kationen $(1+3)/2=2$. Die starke Faltung der Schichten dieses Minerals [Fig. 5(c)] lässt nur Tetraederlücken frei, die zwar für die auch sonst häufig tetraedrisch koordinierten Li^+ - und Al^{3+} -Ionen gross genug sind, nicht jedoch für die grösseren Ca^{2+} - und Sr^{2+} -Ionen.

Wasserfreie Schichtsilikate $\text{A}_2^{\text{III}}(\text{Si}_2\text{O}_5)_3$ mit dreiwertigen Kationen sind nicht bekannt, sind nach den hier entwickelten Vorstellungen aber auch nicht zu erwarten; da ein solches Kation die Ladung von drei $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern zu kompensieren hätte, müssten entweder die $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schichten so stark gefaltet sein, dass die entstehenden Plätze für die Kationen zu klein wären oder es müssten sehr lockere und daher instabile Strukturen entstehen.

In $\text{K}_4\text{Ca}(\text{Si}_2\text{O}_5)_3$ und $\text{K}_8\text{Ca}(\text{Si}_2\text{O}_5)_5$ ist das Verhältnis (Anzahl der Kationen)/(Anzahl der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder) grösser als in den Verbindungen mit ausschliesslich zweiwertigen Kationen, so dass hier das mittelgrosse Ca^{2+} -Ion neben dem grösseren K^+ -Ion in das Gitter eingebaut werden kann.

Wasserhaltige Schichtsilikate

Wie aus Tabelle 1 und 2 hervorgeht, gibt es keine wasserfreien Schichtsilikate der kleinen zweiwertigen Kationen, Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} und Ca^{2+} und der dreiwertigen Kationen wie etwa Al^{3+} und Fe^{3+} . Das

sind aber gerade diejenigen Kationen, die für die Bildung wasserhaltiger Schichtsilikate typisch sind. In diesen wasserhaltigen Schichtsilikaten der Glimmer und Tonminerale sind die genannten mehrwertigen Kationen ausser von den nur an ein Siliziumatom gebundenen Sauerstoffatomen noch von Hydroxyionen koordiniert, so dass $[\text{Me}(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaeder entstehen. Diese Oktaeder sind über gemeinsame Kanten zu Schichten hexagonaler Symmetrie miteinander verknüpft. Die Maschenweite dieser Schichten ist kommensurabel mit derjenigen der $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schichten, so

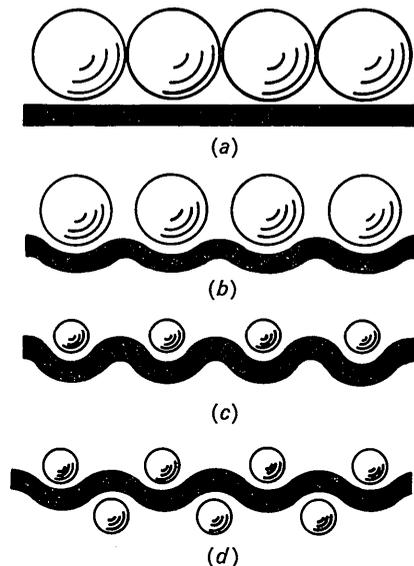


Fig. 3. Schematische Darstellung der Anschmiegung der $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schichten an Kationen verschiedener Grösse. (a) Kationenradius ca. 1,8 Å (Fr^+), (b) Kationenradius 1,4 Å (K^+), (c) und (d) Kationenradius 0,7 Å (Li^+).

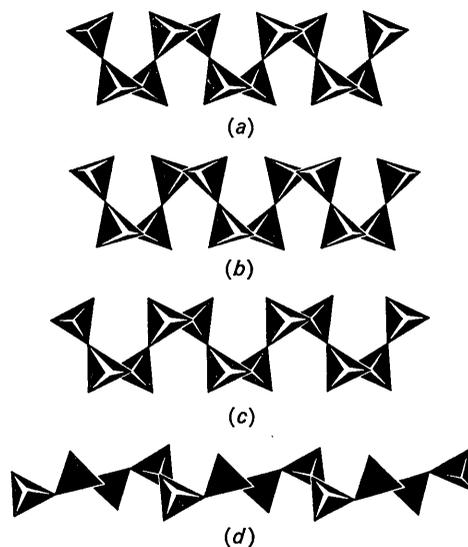


Fig. 4. Faltung der $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schichten wasserfreier Schichtsilikate einwertiger Kationen. (a) $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, (b) $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, (c) α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, (d) β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

dass sich eine bzw. zwei Tetraederschichten an je eine Oktaederschicht anlagern (Fig. 6). In den Strukturen der betreffenden Silikate werden die negativen Ladungen der Tetraederschichten durch die positiven Ladungen der Oktaederschichten teilweise oder vollständig neutralisiert. *In diesen wasserhaltigen Schichtsilikaten wirken also nicht die kleinen mehrwertigen nackten Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} -Ionen usw. als Kationen, sondern die $[Me(O,OH)_6]$ -Oktaeder sind hier als Kationen aufzufassen.*

Wie ein Vergleich der Gitterkonstanten a_{hex} von Cristobalit, SiO_2 , und Hydrargillit, $Al(OH)_3$, deren Strukturen aus $[Si_2O_5]$ -Tetraederschichten bzw. Schichten aus $[Al(OH)_6]$ -Oktaedern aufgebaut sind, zeigt (Tabelle 3), ist der Platzbedarf eines $[Al(O,OH)_6]$ -Oktaeders etwa gleich demjenigen einer $[SiO_4]$ -Gruppe der Tetraederschicht. Daher haben die $[Al(O,OH)_6]$ -Oktaeder gerade die richtige Grösse, um eine flache

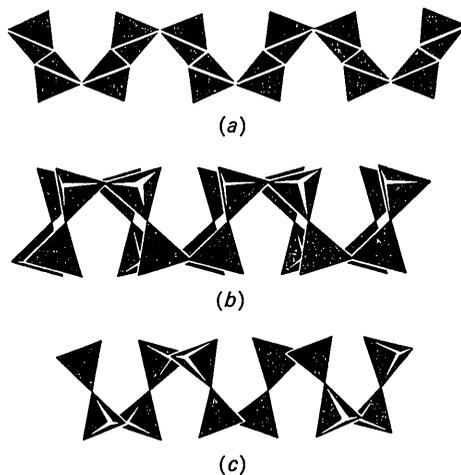


Fig. 5. Faltung der $[Si_2O_5]$ -Schichten wasserfreier Schichtsilikate mehrwertiger Kationen. (a) Sanbornit $BaSi_2O_5$, (b) Gillespit $BaFeSi_4O_{10}$, (c) Petalit $LiAlSi_4O_{10}$.

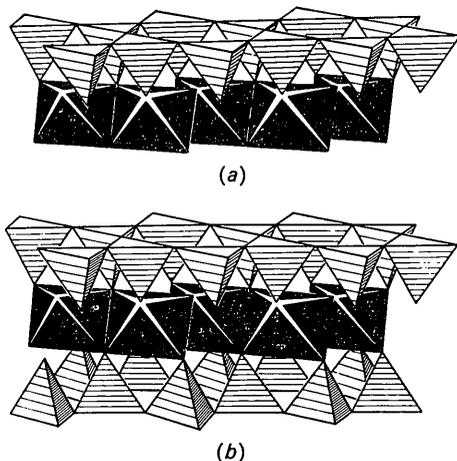


Fig. 6. Kombination von Tetraeder- und Oktaederschichten. (a) Kaolinitartige Schichten, (b) Glimmerartige Schichten.

$[Si_2O_5]$ -Schicht der in Fig. 2 gezeigten Art ladungsmässig zu kompensieren. Beispiele für Aluminium-Schichtsilikate mit flachen $[Si_2O_5]$ -Schichten sind die 3 Modifikationen des $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ Kaolinit, Dickit und Nakrit.

Die $[Mg(O,OH)_6]$ -Oktaeder sind etwas grösser, so dass daraus gebildete Schichten eine grössere Maschenweite besitzen als die $[Si_2O_5]$ -Schichten des Cristobalit (vergl. Tabelle 3, Spalte 3). Die bei der Aneinanderlagerung der Oktaeder- und der Tetraederschicht erzeugten Spannungen werden dadurch ausgeglichen, dass die Oktaederschicht in schmale Stränge aufgespalten wird. Da die Tetraederschicht nicht ebenfalls in solche Stränge aufspalten kann, ohne dabei ihre chemische Zusammensetzung zu ändern, werden die Spannungen in der Tetraederschicht dadurch abgebaut, dass die freien Tetraederketten von 3 bzw. 2 benachbarten Zweierketten* nach der einen Seite, die der nächsten 3 bzw. 2 Zweierketten nach der anderen Seite der Tetraederschicht weisen. Solche Strukturen liegen beim Sepiolith, $Mg_4[Si_6O_{15}](OH)_2 \cdot 4H_2O$ bzw. beim Palygorskit (= Attapulgit), $Mg_5[Si_8O_{20}](OH)_2 \cdot H_2O$ vor [Fig. 7(b), (c)].

Die auf dem verschiedenen Platzbedarf von $[SiO_4]$ -Tetraeder in der $[Si_2O_5]$ -Schicht und $[Mg(O,OH)_6]$ -Oktaeder in der Oktaederschicht beruhenden Spannungen können auch dadurch beseitigt werden, dass analog wie bei einem Bimetallstreifen die Doppelschicht derart gekrümmt wird, dass die Tetraederschicht mit der kleineren Maschenweite einen kleineren Krümmungsradius hat als die Oktaederschicht, die eine grössere Maschenweite besitzt. Dabei können ähnlich wie bei Sepiolith und Palygorskit die freien Tetraederspitzen innerhalb grösserer Bereiche nach der einen bzw. der anderen Seite der $[Si_2O_5]$ -Schichten weisen, so dass wellblechartige Doppelschichten entstehen [Fig. 7(d)]. Dieser Fall ist beim Antigorit, $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$ verwirklicht. Setzt sich dagegen die Krümmung der aus Tetraeder- und Oktaederschicht bestehenden Doppelschicht ohne Richtungsänderung fort, so rollen sie sich zu kleinen Röhrenchen auf, wie sie vom Chrysotil gleicher Zusammensetzung $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$ her bekannt sind [Fig. 7(e)].

Der mittlere Krümmungsradius der Doppelschicht und damit der durchschnittliche Durchmesser der Chrysotilröhrenchen sollte umso kleiner sein, je grösser der Unterschied in der Maschenweite von Oktaeder- und Tetraederschicht ist, d.h. je grösser die $[Me(O,OH)_6]$ -Oktaeder werden. In Übereinstimmung hiermit fanden Noll, Kircher & Sybertz (1960) durch elektronenmikroskopische Untersuchungen, dass in den in Tabelle 3 zusammengestellten Schichtsilikaten mit Röllchenstruktur der mittlere Röhrendurchmesser in der Tat mit steigendem Kationenradius und damit steigender Gitterkonstanten a_{hex} der im hexagonalen C6-Typ kristallisierenden Hydroxide von

* Zweierkette = Kette mit einer Identitätsperiode von zwei Tetraedern.

650 Å im Metahalloysit $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ bis auf etwa 100 Å im synthetischen Kobaltchrysotil $\text{Co}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ abnimmt. Parallel dazu nimmt die durchschnittliche Wandstärke der Röllchen von 35 Doppelschichten bis auf 4 Doppelschichten ab. Die Kobaltchrysotil-Röllchen sind bereits so wenig stabil, dass es den verschiedenen Autoren trotz vieler Bemühungen nicht gelang, Chrysotile mit grösseren mehrwertigen Kationen als Co^{2+} zu synthetisieren.

Ist in den $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schichten ein Teil der Siliziumatome durch die grösseren Al^{3+} -, Fe^{3+} - oder gar Zn^{2+} -Ionen ersetzt, so wird dadurch die Maschenweite der Tetraederschicht vergrössert, so dass auch erhebliche Mengen grösserer Kationen unter Beibehaltung der flachen, nichtgekrümmten $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schicht in die Oktaederschicht eingebaut werden können, wie am Beispiel des Annits $\text{KFe}_3^{\text{II}}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, der synthetischen Phasen $\text{KFe}_3^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, $\text{KCo}_3^{\text{II}}[\text{Co}^{\text{III}}\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, $\text{KNi}_3^{\text{II}}[\text{Ni}^{\text{III}}\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ (Lindqvist, 1966) und des Sauconits $\text{Zn}_6[\text{Si}_{8-x}\text{Zn}_x\text{O}_{20}](\text{OH})_4$ (Roy & Mumpton, 1956) zu erkennen ist.

Durch das Fehlen der Polarität bei den glimmerartigen Schichten, bei denen eine Oktaederschicht zwei Tetraederschichten anlagert, besteht keine Möglichkeit einer Krümmung des Schichtpakets, so dass hier auch bei etwas grösseren Kationen als den $[\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaedern, also vor allem bei $[\text{Mg}(\text{O},\text{OH})_6]$ flache $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schichten auftreten. Ein wichtiges Beispiel hierfür ist der Talk, $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, der daher nur in sehr kleinen und schlecht geordneten Kriställchen vorkommt.

Während wasserhaltige Schichtsilikate mit den mittelgrossen Kationenoktaedern $[\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6]$ und $[\text{Zn}(\text{O},\text{OH})_6]$ ohne Einbau grösserer Kationen in die Tetraederschicht bisher nicht bekannt sind, da diese Oktaeder für die Ausbildung gerollter Schichten zu gross sind, findet sich beim Übergang zu noch grösseren Kationenpolyedern ein anderes Prinzip der Anpassung der $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schichten an die Kationenpolyeder.

Bisher sind allerdings erst zwei Beispiele für dieses Prinzip strukturell genauer untersucht worden.

Im Manganpyrosomalith $\text{Mn}_{16}[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}](\text{OH})_{18}\text{Cl}_2$ kann man sich die Tetraederschicht durch fortgesetztes Aneinanderlagern von $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ -Ringen aufgebaut denken [Fig. 8(a)] (Takeuchi, 1966). Während die freien Tetraederecken eines Sechseringes nach der einen Seite der Schicht weisen, zeigen die der benachbarten Sechseringe nach der anderen Seite der Schicht. Dadurch ergibt sich eine *gekräuselte* $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schicht, die sich an die hexagonale Schicht aus $[\text{Mn}(\text{O},\text{OH})_6]$ -

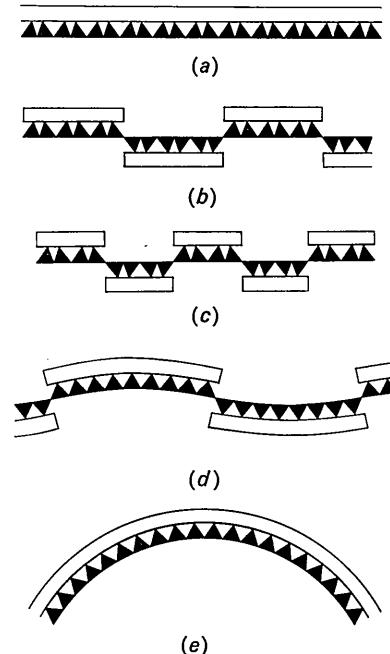


Fig. 7. Wellung und Rollung der Schichten einiger wasserhaltiger Schichtsilikate. (a) Kaolinit $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, (b) Sepiolith $\text{Mg}_4[\text{Si}_6\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (c) Palygorskit $\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (d) Antigorit $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, (e) Chrysotil $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$.

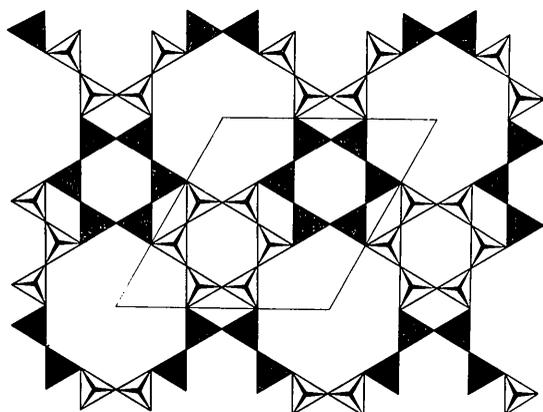
Tabelle 3. Wasserhaltige Schichtsilikate mit gerollten bzw. gekräuselten $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schichten

1	2	3	4	5	6	7
Si	—	5,03	—	—	Cristobalit	SiO_2
Al	0,51	5,06	650	35	Metahalloysit	$\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$
Mg	0,66	5,40	156	11	Chrysotil	$\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$
Ni	0,69	5,40	154	9	Garnierit	$\text{Ni}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$
Co	0,72	5,48	101	4	synthetisch	$\text{Co}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$
Fe*	0,74	5,65	—	—	—	—
Zn	0,74	—	—	—	—	—
Mn	0,80	5,79	—	—	Manganpyrosomalith	$\text{Mn}_{16}[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}](\text{OH})_{18}\text{Cl}_2$
Ca	0,99	6,22	—	—	Apophyllit	$\text{Ca}_4\text{K}[\text{Si}_8\text{O}_{20}]\text{F} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

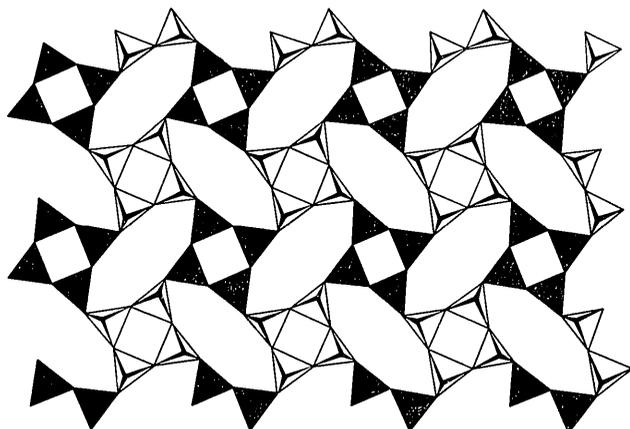
* Greenalith $(\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}})_{<6}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, ein Eisen-Antigorit, enthält stets neben den Fe^{2+} -Ionen wechselnde Mengen der kleineren Fe^{3+} -Ionen ($r = 0,64 \text{ \AA}$).

Oktaedern anpasst. Die 'Kräuseleinheit', deren freie Tetraederecken nach einer Seite der Schicht weisen, ist also der Secherring.

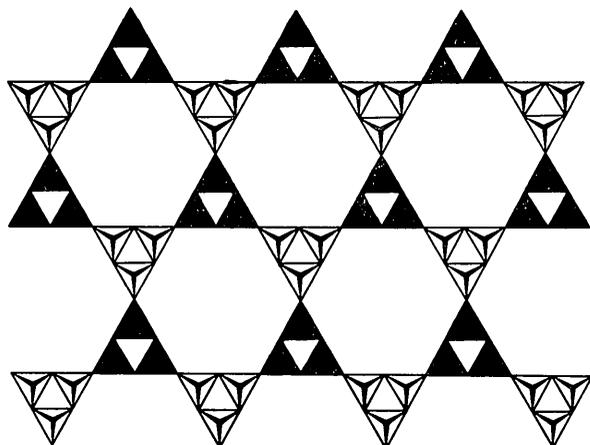
Das zweite Beispiel eines nach dem 'Kräuselprinzip' aufgebauten Schichtsilikats ist der Apophyllit



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. 'Gekräuselte' Tetraederschichten. (a) Manganpyrosmalith $Mn_{16}[Si_{12}O_{30}](OH)_{18}Cl_2$, (b) Apophyllit $Ca_4K[Si_8O_{20}]F \cdot 8H_2O$, (c) Hypothetischer Schichttyp mit Dreiringen als 'Kräuseleinheit'.

$Ca_4K[Si_8O_{20}]F \cdot 8H_2O$, dessen Kristallstruktur schon seit langem bekannt ist. In diesem Mineral sind die $[Si_2O_5]$ -Schichten in ganz analoger Weise durch Aneinanderlagerung von $[Si_4O_{12}]$ -Ringen aufgebaut zu denken. Diese Ringe weisen mit den freien Tetraederecken abwechselnd nach der einen und nach der anderen Seite der Tetraederschicht [Fig. 8(b)]. Die Kräuseleinheit besteht somit hier aus einem Viererring. Die Kräuselung der Schicht ist also etwas stärker als beim Manganpyrosmalith. Die gekräuselten Tetraederschichten passen sich an die Schichten aus $[Ca(O,OH,F)_7]$ - und $[K(OH)_8]$ -Polyedern an.

Eine noch stärker gekräuselte Tetraederschicht würde sich durch Aneinanderlagerung von $[Si_3O_9]$ -Ringen ergeben, deren freie Tetraederecken zur Hälfte nach einer, zur Hälfte nach der anderen Seite der Schicht weisen. Solche Schichten mit Dreiringen als Kräuseleinheit [Fig. 8(c)] wären bei noch etwas grösseren Kationenpolyedern, also z.B. in wasserhaltigem Strontiumschichtsilikat zu erwarten. Derart aufgebaute Schichten wären jedoch sehr locker gebaut und wurden wohl aus diesem Grunde bisher nicht beobachtet, so dass dieses Anpassungsprinzip der $[Si_2O_5]$ -Schichten an die Kationenschichten damit nach der Seite der grossen Kationenpolyeder hin abgeschlossen zu sein scheint.

Ein Prinzip, nach dem sich $[Si_2O_5]$ -Schichten an die Schicht aus Polyedern der noch grösseren mehrwertigen Kationen Pb^{2+} oder Ba^{2+} anpassen ist nicht bekannt und lässt sich auch schwer ausmalen. Die Tatsache, dass wasserhaltige Schichtsilikate des Strontiums, Bariums und des zweiwertigen Bleis bisher trotz zum Teil intensiver präparativer Suche nicht beobachtet worden sind, scheint dafür zu sprechen, dass es kein weiteres solches Anpassungsprinzip gibt.

Halbquantitativer Zusammenhang

Ein zahlenmässiger Zusammenhang zwischen der Unebenheit der Tetraederschichten und der Grösse und Ladung der Kationen ist in Fig. 9 dargestellt.

Die Unebenheit, d.h. Stärke der Faltung, Wellung oder Kräuselung der $[Si_2O_5]$ -Schichten wird dazu durch den Flächenbedarf F_T eines $[SiO_4]$ -Tetraeders angegeben, der sich aus den Gitterkonstanten der Struktur in der Schichtebene, der Anzahl n_T der $[SiO_4]$ -Tetraeder und der Zahl n_S der $[Si_2O_5]$ -Schichten in der Elementarzelle ergibt:

$$F_T = \frac{a_1 \cdot a_2 \cdot \sin \alpha_3 \cdot n_S}{n_T}$$

Als Abszisse dient die Grösse r/z , wobei r der Radius und z die Ladung des nackten Kations (nach Ahrens, 1952) ist, wenn dieses nur von Sauerstoffatomen der $[Si_2O_5]$ -Schichten koordiniert ist (also bei den wasserfreien Schichtsilikaten). Bei den wasserhaltigen Schichtsilikaten der Glimmer- und Tonmineralgruppe wird der effektive Radius der $[Me(O,OH)_6]$ -Oktaeder gleich der halben Oktaederkante, also

$$r_{\text{eff}} = \frac{r_{\text{Kat}} + r_{\text{O}2-}}{\sqrt{2}}$$

gesetzt, wobei im Falle isomorphen Ersatzes in der Oktaederschicht r_{Kat} das entsprechend der chemischen Zusammensetzung berechnete arithmetische Mittel der verschiedenen Kationenradien ist. Zwischenschichtkationen wie K^+ oder Ca^{2+} bei den Glimmern usw. wurden dabei nicht berücksichtigt, da sie nicht zu der sich an die $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schicht anlagernden Oktaederschicht gehören. Beim Apophyllit $\text{Ca}_4\text{K}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ sind die $[\text{CaO}_7]$ - und $[\text{KO}_8]$ -Polyeder derart zur Schicht orientiert, dass es für diese Betrachtung vernünftiger erscheint, als Polyederradius die mittlere Entfernung vom Kationenzentrum zu den Flächenmitten der Polyeder zu wählen.

Während bei den wasserfreien Schichtsilikaten z gleich der Ladung des Kations ist, tritt bei den wasserhaltigen Silikaten an diese Stelle die Ladung des Polyeders, d.h. entfallen beispielsweise beim Antigorit $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ sechs $[\text{Mg}(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaeder auf vier $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder, so ist die effektive Ladung z_{eff} eines solchen Oktaeders $4/6 = 0,67$. Beim Kaolinit $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ und anderen dioktaedrischen Schichtsilikaten, bei denen im Vergleich zu den trioktaedrischen Schichtsilikaten zwei Drittel der Oktaederplätze unbesetzt sind, werden diese leeren Polyeder bei der Berechnung des Quotienten r/z naheliegenderweise mit berücksichtigt. In analoger Weise sind beim Apophyllit, bei dem nur 5 Kationen auf 8 $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder entfallen, noch 6 leere Polyeder (zwei rhombische und vier dreiseitige Prismen) zu berücksichtigen, wie sich bei genauerer Betrachtung der Struktur ergibt.

Während bei den wasserhaltigen Schichtsilikaten die leeren Polyeder von ungefähr gleicher Grösse sind wie die gefüllten, sind die leeren Polyeder bei den wasserfreien Schichtsilikaten mehrwertiger Kationen im allgemeinen kleiner und unregelmässiger, so dass sie für die vorliegenden Überlegungen nur schwierig zahlenmässig zu erfassen sind. Sie wurden daher nicht berücksichtigt, weshalb z.B. in Fig. 9 die Punkte für $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Sanbornit BaSi_2O_5 und Petalit $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ links von dem schraffierten Bereich des Diagramms liegen.*

Wie sich aus Fig. 9 erkennen lässt, zeigen wasserfreie und wasserhaltige Schichtsilikate die gleiche Abhängigkeit des Flächenbedarfs pro $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder von der Grösse und Ladung der Kationen bzw. Kationenpolyeder, was dafür spricht, dass die dargelegte Betrachtungsweise dieser Strukturen sinnvoll ist.

Schluss

Während der detailliertere Einfluss relativ geringfügiger Unterschiede in der Grösse und Ladung der Kat-

* Die Abweichung des $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ von dem schraffierten Bereich ist wohl darauf zurückzuführen, dass die Ag-O-Bindung beträchtlich kovalenten Charakter hat und nicht mehr rein ionogen ist.

ionen auf die Struktur flacher $[(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_5]$ -Tetraederschichten von Tonmineralen kürzlich von Bailey (1966) genauer untersucht wurde und Noll, Kircher & Sybertz (1960) den Zusammenhang zwischen Kationenradius und Durchmesser von Chrysotilröllchen aufgezeigt haben, zeigt vorliegende Untersuchung, dass sich darüberhinaus die grosse Mannigfaltigkeit der bisher bekannten Tetraederschichttypen wasserfreier und wasserhaltiger Schichtsilikate anschaulich verstehen lässt, wenn man den Einfluss dieser beiden Eigenschaften – Kationenradius und -ladung – berücksichtigt. Mit steigendem Quotienten r/z ergibt sich dabei folgende Reihenfolge der Schichttypen:

gefaltet flach gewellt gerollt gekräuselt.

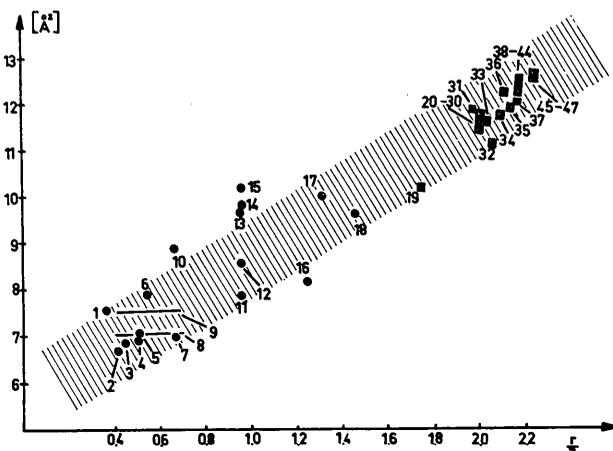


Fig. 9. Zusammenhang zwischen Flächenbedarf pro $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder F_T und Kationenradius und -ladung bei Schichtsilikaten. ● wasserfreie Schichtsilikate; ■ wasserhaltige Schichtsilikate. (1) Petalit $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, (2) Cuprivorit $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, (3) $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$, (4) $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$, (5) Gillespit $\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$, (6) Dalyit $\text{K}_{1.7}\text{Na}_{0.3}\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$ (Fleet, 1965), (7) $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, (8) $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{II}$ (Liebau, 1964), (9) $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{I}$ (Liebau, 1964), (10) Sanbornit BaSi_2O_5 , (11) $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, (12) $\gamma\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (Hoffmann, 1965), (13) $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, (14) $\text{C-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (Williamson & Glasser, 1966), (15) $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (Williamson & Glasser, 1966), (16) $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (Liebau, 1961), (17) $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (Schweinsberg & Liebau, 1967), (18) $\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (Schweinsberg & Liebau, 1967), (19) Apophyllit $\text{Ca}_4\text{K}[\text{Si}_8\text{O}_{20}]\text{F} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, (20) Paragonit $\text{NaAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2$, (21) Margarit $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, (22) – (24) Kaolinit, Dickit, Nakrit $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, (25) Halloysit $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (26) Pyrophyllit $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, (27) Sudoit $\text{Al}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2 \cdot \text{Al}_2 \cdot 33(\text{OH})_6$, (28) Cookeit $\text{Al}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2 \cdot \text{LiAl}_2(\text{OH})_6$, (29) Beidellit $\text{Al}_2[\text{Si}_3 \cdot 5\text{Al}_0 \cdot 5\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot (\text{Ca},\text{Na})_0 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})_4$, (30) Muskovit $\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2$, (31) Gyrolith $\text{Ca}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (32) Manganpyrosomalith $\text{Mn}_{16}[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}](\text{OH})_{18}\text{Cl}_2$, (33) Montmorillonit $(\text{Al}_1 \cdot 67\text{Mg}_0 \cdot 33)[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot \text{Na}_0 \cdot 33(\text{H}_2\text{O})_4$, (34) Palygorskit $\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (35) Nontronit $\text{Fe}_2^{\text{III}}[\text{Si}_3 \cdot 67\text{Al}_0 \cdot 33\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot \text{Na}_0 \cdot 33(\text{H}_2\text{O})_4$, (36) Amesit $\text{Mg}_2\text{Al}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_5$, (37) Talk $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, (38) Prochlorit $(\text{Mg}_1 \cdot 75\text{Fe}_1 \cdot 15)[\text{Si}_2 \cdot 2\text{Al}_1 \cdot 8\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg}_0 \cdot 75\text{Al}_1 \cdot 50\text{Fe}_0 \cdot 50)(\text{OH})_6$, (39) Phlogopit $\text{KMg}_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2$, (40) Magnesiumvermikulit $(\text{Mg}_2 \cdot 83\text{Fe}_0 \cdot 17\text{Al}_0 \cdot 15)[\text{Si}_2 \cdot 86\text{Al}_1 \cdot 14\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg}_0 \cdot 48\text{K}_0 \cdot 01)(\text{H}_2\text{O})_4$, (41)–(44) Klinkoantigorit, Orthoantigorit, Klinochrysotil, Orthochrysotil $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, (45) Annit $\text{KFe}_3^{\text{II}}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2$, (46) Hendricksit $\text{KZn}_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2$ (Frondel & Ito, 1966).

Die vorliegende Übersicht stellt nur einen ersten Versuch einer gemeinsamen Sicht aller Schichtsilikate dar. Als ein nächster Schritt wäre die Berechnung des elektrostatischen Anteils der Gitterenergien der verschiedenen Kationen-Tetraederschicht-Anordnungen wünschenswert, um aus einem Vergleich dieser Werte für verschiedene Anordnungen auf deren Stabilität schliessen zu können. Für topologisch gleiche Kationen-Tetraederschicht-Anordnungen lassen sich diese elektrostatischen Potentiale noch ohne grössere Schwierigkeiten berechnen und vergleichen; für topologisch ungleiche Anordnungen sind solche Berechnungen dagegen schwieriger.

Der in der vorliegenden Arbeit gegebene rein qualitative Zusammenhang zwischen Grösse und Ladung der Kationen einerseits und der Struktur der Schichtsilikate andererseits zeigt jedoch dem Chemiker von welchen Kationen wasserfreie bzw. wasserhaltige noch nicht bekannte Schichtsilikate mit Aussicht auf Erfolg hergestellt werden können und erlaubt bei Berücksichtigung kürzlich (Liebau, 1962) beschriebener Gesetzmässigkeiten beim Bau von Silikaten dem Kristallographen Annahmen darüber zu machen, welche Form die Tetraederschichten eines Schichtsilikats unbekannter Struktur haben werden.

Literatur*

AHRENS, L. H. (1952). *Geochim. cosmochim. Acta* **2**, 155.
BAILEY, S. W. (1966). *The Status of Clay Mineral Structures. In Clays and Clay Minerals*. S. 1. Oxford and New York: Pergamon Press.

* Originalarbeiten, die in der 4. Auflage der Mineralogischen Tabellen von Strunz & Tennyson (1966) zitiert sind, werden hier nicht aufgeführt.

FLEET, S. G. (1965). *Z. Kristallogr.* **121**, 349.
FRONDEL, C. & ITO, J. (1966). *Amer. Min.* **51**, 1107.
GREBENSTSCHIKOW, R. G. (1961). *Tr. Shestogo Soweshch. po Eksperim. i Tekhn. Mineralog. i Petrogr., Akad. Nauk SSSR, Inst. Geol. Rudn. Mestorozhd. Petrogr., Mineralog. i Geokhim., Inst. Khim. Silikatov, Leningrad 1961, 295* [zitiert nach *Chem. Abstr.* **57** (1963) 14689d].
GREBENSTSCHIKOW, R. G. (1962). *Zapiski Wsesojuznogo Mineralog. Obshchestwa*, Wtoraja Serija, 211.
HOFFMANN, W. (1965). Persönliche Mitteilung.
KRACEK, F. C. (1932). *Carnegie Inst. Wash., Year Book* No. 32, 1932–1933, 61.
LIEBAU, F. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 537.
LIEBAU, F. (1962). *Naturwiss.* **49**, 481.
LIEBAU, F. (1964). *Z. Kristallogr.* **120**, 427.
LINDQVIST, B. (1966). *Geologiska Föreningens i Stockholm, Förhandlingar*, **88**, 133.
MOREY, G. W., BOWEN, N. L. & KRACEK, F. C. (1930). *Trans. Soc. Glass Technol.* **14**, 149.
MOREY, G. W., BOWEN, N. L. & KRACEK, F. C. (1931). *Trans. Soc. Glass Technol.* **15**, 57.
NOLL, W., KIRCHER, H. & SYBERTZ, W. (1960). *Beitr. Miner. Petrogr.* **7**, 232.
PREISINGER, A. (1965). *Tschermaks mineral. petrogr. Mitt.* [3] **10**, 491.
ROY, D. M. & MUMPTON, F. A. (1956). *Econ. Geol.* **51**, 432.
SCHWEINSBERG, H. & LIEBAU, F. (1967). Unveröffentlicht.
SHEYBANY, H. A. (1948). *Verres et Refract.* **2**, 363.
SHEYBANY, H. A. (1949). *Verres et Refract.* **3**, 27.
STRUNZ, H. & TENNYSON, C. (1966). *Mineralogische Tabellen*, 4. Aufl., Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft.
TAKEUCHI, Y. (1966). Persönliche Mitteilung.
WILLGALLIS, A. & RANGE, K. J. (1964). *Glastechn. Ber.* **37**, 194.
WILLIAMSON, J. & GLASSER, F. P. (1966). *Physics Chem. Glasses* **7**, 127.

Acta Cryst. (1968). **B24**, 699

The Crystal and Molecular Structure of Tetramethylbiphosphine-Bis(monoborane)

BY H. L. CARRELL* AND JERRY DONOHUE*

Department of Chemistry, University of Southern California, Los Angeles, California, U.S.A.

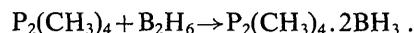
(Received 30 June 1967 and in revised form 28 September 1967)

Crystals of the 'lump' form of $P_2(CH_3)_4 \cdot 2BH_3$ are monoclinic with space group $P2_1/c$. The lattice constants are $a = 6.78$, $b = 11.64$, $c = 20.41$ Å and $\beta = 95^\circ$, with six molecules in the unit cell. The crystal structure was determined and refined from three-dimensional visual data. Least-squares refinement of the positional and anisotropic thermal parameters of the twelve non-hydrogen atoms using 1096 reflections of non-zero intensity yielded an R index of 7.7% with hydrogen positions included. There are three conformational isomers of $P_2(CH_3)_4 \cdot 2BH_3$ present in the 'lump' form in the ratio of 1:1:1. The average bond lengths are P–P 2.204 ± 0.005 , P–C 1.827 ± 0.010 , and P–B 1.951 ± 0.021 Å. The phosphorus atoms show essentially no thermal anisotropy while the terminal ligands show marked anisotropy best described as an oscillatory motion about the P–P bond. The bond lengths and angles are compared with those found in related compounds.

Introduction

Tetramethylbiphosphine reacts with excess diborane to yield the double addition product, tetramethylbiphos-

phine-bis(monoborane) (Burg, 1961). The reaction is:



The double addition product, $P_2(CH_3)_4 \cdot 2BH_3$, is an air-stable solid at room temperature and melts with decomposition at $190^\circ C$. It was reported by Burg (1961) that there are two different crystal forms, one

* Present address: Department of Chemistry, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania 19104, U.S.A.