

## Die Kristallstruktur des monoklinen Tief-Tridymits

VON KATSUO KATO UND AKIHIKO NUKUI

National Institute for Researches in Inorganic Materials, Kurakake, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki-ken 300-31, Japan

(Eingegangen am 15. Januar 1976; angenommen am 23. März 1976)

The structure of monoclinic low-tridymite, a polymorph of  $\text{SiO}_2$ , was determined by the X-ray method with a synthetic crystal twinned about [301]. Low-tridymite crystallizes in the space group  $Cc$  with the unit-cell dimensions  $a=18.494$  (8),  $b=4.991$  (2),  $c=25.832$  (8) Å and  $\beta=117.75$  (2)°;  $Z=48$ . The mean Si-O distance is 1.595 or 1.610 Å if corrected for thermal motion of the atoms. The Si-O-Si angles range from 143.2 to 156.7°, except for an extremely large angle of 176.4°; the mean value is 150.4°. The final  $R$  and weighted  $R_1$  values based on 4117  $F_o$ 's collected on a diffractometer are 0.085 and 0.055 respectively.

### Einführung

Der Tridymit, eine Modifikation von  $\text{SiO}_2$ , existiert nach Dollase (1967) zwischen Raumtemperatur und 250°C in drei strukturell verschiedenen Zuständen, die sich in ihren Elementarzellen und Symmetrien unterscheiden. Die Raumtemperaturform kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $Cc$  oder  $C2/c$  mit den Gitterkonstanten  $a=18,54$ ,  $b=5,00$ ,  $c=23,83$  Å und  $\beta=105,7^\circ$ . Zu seinen röntgenographischen Untersuchungen zog Dollase meteoritische Tridymitkristalle heran. Hiervon unabhängig berichtete Hoffmann (1967), dass seine in einer Natriumwolframat-Schmelze gezüchteten Kristalle des Tridymits bei 20°C in Wirklichkeit monoklin sind (Raumgruppe  $C2/c$  oder  $Cc$ ), obwohl häufige Verzwillingung nach [301] eine sechsfache Überperiode in dieser Richtung vortäuscht. Nach Hoffmann (1967) betragen die Gitterkonstanten  $a=18,54$ ,  $b=5,01$ ,  $c=25,79$  Å und  $\beta=117^\circ 40'$ ; die Richtung [301] entspricht der  $c$ -Achse des hexagonal kristallisierenden Hoch-Tridymits. Bei den Angaben von Dollase (1967) und Hoffmann (1967) handelt es sich um verschiedene kristallographische Aufstellungen des Tief-Tridymits. Zwischen den genannten Elementarzellen bestehen folgende Vektorbeziehungen:  $\mathbf{a}_D = \mathbf{a}_H$ ,  $\mathbf{b}_D = -\mathbf{b}_H$  und  $\mathbf{c}_D = -(\mathbf{a}_H + \mathbf{c}_H)$ .

Ausser der Struktur der idealen hexagonalen Hochform (Gibbs, 1927) ist bisher von Dollase (1967) die Struktur der bei 220°C stabilen orthorhombischen Hochform bestimmt worden. Fleming & Lynton (1960) untersuchten die Struktur der hexagonalen Subzelle ( $a=5,01$ ,  $c=8,18$  Å) des Tief-Tridymits und stellten fest, dass die Si-O-Si-Bindungen an den zentralen O-Atomen gewinkelt sind. Der von Fleming & Lynton benutzte 'Einkristall' mit einer sehr grossen hexagonalen Elementarzelle ( $a=30,08$ ,  $c=49,08$  Å) erwies sich nach Hoffmann (1967) als Zwilling des monoklinen Tief-Tridymits.

Die zur vorliegenden Strukturbestimmung benutzten Kristalle wurden in einer sehr verdünnten Natriumcarbonat-Lösung hydrothermal gezüchtet. Über die

Einzelheiten der Herstellung sowie die Analysenergebnisse der Kristalle soll an anderer Stelle berichtet werden (Nukui, Hirota, Nakazawa, Kato & Tagai, 1976).

### Experimentelles

Die Weissenberg-Aufnahmen vermittelten zunächst den Eindruck, als läge ein orthorhombischer Kristall mit sechsfacher Überperiode vor. Die auffälligen systematischen Auslöschungen, die sich auf keine Raumgruppensymmetrie zurückführen lassen, wiesen jedoch auf eine Verzwillingung hin. Tatsächlich zeigen auch die Intensitäten der Reflexe eine monokline Symmetrie. Die Zwillingachse [301] verläuft parallel zu  $\mathbf{a}^*$ . Die Gitterkonstanten  $a=18,494$  (8),  $b=4,991$  (2),  $c=25,832$  (8) Å und  $\beta=117,75$  (2)° ergaben sich aus einer Verfeinerung anhand von 20  $2\theta$ -Winkeln, die bei Raumtemperatur (*ca* 22°C) mittels eines Vierkreis-Einkristalldiffraktometers (Fa. Rigaku) unter Verwendung monochromatischer  $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda=0,70926$  Å) gemessen worden waren. Die berechnete Dichte beträgt  $2,27 \text{ g cm}^{-3}$  ( $Z=48$ ). Die systematischen Auslöschungen der Reflexe  $hkl$  mit  $h+k \neq 2n$  und  $h0l$  mit  $l \neq 2n$  stehen mit denen der in der Literatur als möglich angegebenen Raumgruppen  $Cc$  oder  $C2/c$  im Einklang. Aufgrund der guten Übereinstimmung der Kristalldaten besteht kein Zweifel, dass es sich hier und in der zitierten Literatur um den gleichen Tief-Tridymit-Typ handelt.

Die Intensitäten wurden an einem verzwilligten Kristall der Grösse  $0,42 \times 0,15 \times 0,05$  mm mittels des obengenannten Diffraktometers gesammelt. Hierbei wurden unter Zugrundelegung des folgenden orthorhombischen Gitters (A, B, C) die Reflexe im Bereich von  $2\theta \leq 90^\circ$  aus beiden Zwillingsindividuen abgetastet:  $\mathbf{A} = -\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{B} = -\mathbf{c}$  und  $\mathbf{C} = 3\mathbf{a} + \mathbf{c}$ . Es standen 6457 von Null verschiedene Intensitätsdaten zur Verfügung. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet.

Die gemessenen Reflexe  $HKL$  mit  $K=3n$  und  $L=3n'$  bestehen jeweils aus den Reflexen  $hkl$  mit  $h=(K+L)/3$ ,  $k=\bar{H}$  und  $l=\bar{K}$  des einen Zwillingsindividuum und

den Reflexen  $h'k'l'$  mit  $h' = (\bar{K} + L)/3$ ,  $k' = H$  und  $l' = K$  des anderen. Bei den Reflexen  $\bar{H}\bar{K}\bar{L}$  überlagern sich die Reflexe  $h'k'l'$  und  $hkl$  beider Zwillingindividuen. Der Intensitätsbeitrag des ersten Individuums lässt sich wie folgt errechnen:

$$I(hkl) = [I(HKL) - pI(\bar{H}\bar{K}\bar{L})]/(1 - p^2)$$

$$I(h'k'l') = [I(\bar{H}\bar{K}\bar{L}) - pI(HKL)]/(1 - p^2)$$

Das Volumenverhältnis  $p = v_2/v_1$  der Zwillingindividuen ergab sich aus den Intensitäten der nicht überlagerten Reflexe zu 0,435. Nach diesen Beziehungen wurden die beobachteten Intensitäten auf einen Satz von 4117 verzwillungsfreien Strukturamplituden reduziert. Die aufgrund des  $\sqrt{N}$ -Gesetzes geschätzten Standardabweichungen der Intensitäten wurden mit Hilfe der entsprechenden Gleichungen auf die endgültigen Strukturamplituden übertragen. Den aus überlagerten Reflexen gewonnenen Strukturamplituden wurden hierdurch im Vergleich zu den unmittelbar gemessenen relativ grosse Standardabweichungen zugewiesen.

### Strukturbestimmung und -verfeinerung

Da in der Raumgruppe  $C2/c$  zwangsläufig gestreckte Si-O-Si-Bindungen auftreten müssten, wurde die Struktur unter Annahme der Symmetrie  $Cc$  bestimmt und erfolgreich verfeinert.

Durch Entfaltung der dreidimensionalen Pattersonfunktion mit Hilfe einer Minimumfunktion (Buerger, 1959) wurde der Ansatz zur Lösung der Struktur gefunden, und zwar konnten alle 12 Si-Atome und 5 von den 24 O-Atomen der asymmetrischen Einheit lokalisiert werden. Eine nachfolgende Fouriersynthese führte auf die Lagen der übrigen O-Atome.

Die Verfeinerung der Struktur erfolgte mit Hilfe des Programms *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962) nach der Methode der kleinsten Quadrate. Die  $x$ - und  $z$ -Koordinaten von Si(1) wurden hierbei zur Definition des Ursprungs festgehalten. Da die benutzte Rechenanlage (FACOM 270-20 mit 32K Worten Kernspeicher à 16 Bits) gleichzeitige Veränderung aller freien Parameter nicht gestattete, wurden die gesamten Atomkoordinaten, die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren der Si-Atome sowie die der O-Atome jeweils in eine Gruppe zusammengefasst und in getrennten Zyklen variiert. Die Parameter eines Atoms korrelierten sehr stark mit denen der anderen Atome, was aufgrund der ausgeprägten Substruktur verständlich ist. Die Rechnung wurde für konvergiert gehalten, als sich die gewichtete Summe der Quadrate durch Weiterverfeinern der Parameter um nicht mehr als ein Tausendstel ihres letzten Wertes verminderte. Als Gewicht wurde  $1/\sigma(F_o)^2$  verwendet, wobei  $\sigma(F_o)$  die Standardabweichung der betreffenden Strukturamplitude war. Die Verfeinerungszyklen für die einzelnen Para-

Tabelle 1. *Parameterwerte* ( $\times 10^4$ )

Die Temperaturfaktoren werden wie folgt ausgedrückt:  $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$ .

	x	y	z	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
Si(1)	200	1896(6)	380	8,6(7)	72(9)	4,1(4)	-3(3)	3,9(5)	5(2)
Si(2)	2067(2)	2899(7)	969,1(16)	8,6(8)	100(9)	3,1(4)	-0(3)	2,6(5)	-1(2)
Si(3)	349(2)	7046(7)	2021,2(15)	7,7(7)	87(9)	2,7(4)	-4(3)	1,8(4)	1(2)
Si(4)	2228(2)	8046(7)	2618,7(14)	8,5(8)	69(9)	3,3(4)	3(3)	2,3(4)	2(2)
Si(5)	538(2)	1992(6)	3763,1(15)	6,7(7)	83(8)	3,6(4)	-2(3)	2,3(4)	-1(2)
Si(6)	2427(2)	2059(6)	4347,6(15)	6,2(7)	89(8)	3,8(4)	2(3)	3,3(4)	9(2)
Si(7)	2680(2)	7848(6)	627,8(16)	8,1(8)	77(9)	3,5(4)	6(2)	3,3(5)	-7(2)
Si(8)	4551(2)	7040(7)	1284,3(15)	6,6(7)	96(9)	3,7(4)	6(3)	2,1(4)	5(2)
Si(9)	2929(2)	3006(7)	2329,4(15)	4,4(7)	98(9)	3,4(4)	4(3)	0,7(4)	1(2)
Si(10)	4837(2)	1994(7)	3013,2(14)	6,8(7)	77(9)	3,4(4)	2(3)	1,8(4)	3(2)
Si(11)	2991(2)	7130(6)	3959,4(15)	6,0(7)	80(8)	2,9(3)	-2(2)	2,0(4)	5(2)
Si(12)	4834(2)	8083(6)	4605,7(12)	7,7(7)	83(9)	3,6(4)	1(3)	2,9(4)	-6(2)
O(1)	36(5)	-1065(15)	141(3)	26(3)	101(28)	3,8(11)	-5(8)	3,9(16)	-6(5)
O(2)	-64(5)	3929(15)	-158(4)	25(3)	58(25)	5,8(15)	0(7)	10,6(19)	1(5)
O(3)	-312(5)	2519(22)	726(3)	15(3)	461(62)	5,0(11)	6(10)	6,6(14)	13(7)
O(4)	-218(5)	-943(15)	1513(3)	14(2)	58(25)	9,9(14)	-6(6)	3,4(16)	8(5)
O(5)	125(6)	4046(19)	1800(4)	22(3)	183(36)	5,4(13)	-5(9)	1,4(17)	-1(6)
O(6)	236(4)	7498(21)	2595(3)	24(3)	348(42)	6,9(14)	-24(10)	9,0(19)	-13(7)
O(7)	253(5)	-951(15)	3556(3)	25(3)	104(27)	5,9(12)	-19(7)	6,0(16)	-17(5)
O(8)	-6(5)	4027(15)	3247(4)	15(3)	51(25)	9,5(15)	-5(7)	0,5(17)	-2(5)
O(9)	451(5)	2577(13)	4349(3)	9(2)	154(36)	6,2(11)	-6(6)	4,6(12)	-14(4)
O(10)	1166(5)	2323(15)	839(4)	7(2)	170(34)	7,3(12)	-1(6)	2,1(13)	11(5)
O(11)	1294(5)	7554(31)	2197(3)	9(2)	1025(98)	3,8(11)	-23(13)	1,4(14)	3(10)
O(12)	1482(5)	2280(26)	3921(4)	5(2)	1006(85)	4,7(12)	8(12)	1,7(14)	8(9)
O(13)	2352(5)	852(16)	619(3)	20(3)	98(28)	6,3(13)	19(7)	6,4(16)	2(5)
O(14)	2122(5)	5870(15)	771(3)	14(2)	120(28)	7,6(13)	6(7)	6,6(15)	11(5)
O(15)	2664(5)	2491(11)	1667(3)	14(3)	20(21)	4,2(10)	-3(5)	2,0(14)	-0(4)
O(16)	2476(6)	1022(16)	2568(4)	30(3)	114(29)	10,5(15)	-21(8)	13,6(20)	-10(6)
O(17)	2740(5)	5975(16)	2431(4)	18(3)	95(28)	16,9(19)	2(7)	12,8(21)	0(6)
O(18)	2429(6)	7501(42)	3288(4)	18(4)	1530(129)	3,1(12)	15(18)	3,8(18)	43(11)
O(19)	2722(5)	-832(15)	4328(4)	22(3)	99(28)	9,6(15)	8(7)	8,9(19)	5(5)
O(20)	2914(4)	4135(13)	4140(3)	15(2)	54(23)	6,2(11)	-9(6)	6,6(14)	0(4)
O(21)	2629(5)	2727(15)	5008(3)	14(2)	154(24)	3,1(8)	-19(6)	4,6(11)	-2(5)
O(22)	3631(4)	7564(13)	1119(3)	6(2)	107(28)	5,2(11)	8(5)	2,9(12)	4(4)
O(23)	3887(4)	2521(19)	2691(4)	4(2)	320(50)	10,6(14)	12(7)	-1,3(13)	-11(6)
O(24)	3922(5)	7632(21)	4092(4)	8(2)	533(60)	7,4(13)	-27(9)	4,3(14)	1(7)

metergruppen wurden auch nach dem Erreichen der Konvergenz im obigen Sinne noch so oft wiederholt, bis sich kein einziger Parameter um mehr als ein Zehntel seiner geschätzten Standardabweichung änderte. Es wurde die Atomformfaktoren von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964) benutzt. Der konventionelle  $R$ - und der gewichtete  $R_1$ -Wert betragen in bezug auf die 4117 Strukturamplituden\* jeweils 0,085 und 0,055. Der relativ grosse Unterschied zwischen beiden Arten von  $R$ -Werten lässt sich wahrscheinlich auf das angewandte Wichtungsschema zurückführen. Die Parameterwerte sind in Tabelle 1 angeführt. Die dort mit angegebenen Standardabweichungen sind infolge der getrennten Verfeinerung verschiedener Parametergruppen geringfügig unterschätzt.

Die anisotropen Temperaturfaktoren wurden erst dann in die Verfeinerung einbezogen, nachdem sich der  $R$ -Wert auf 0,099 gesenkt hatte. Die letzten Koeffizientenwerte der isotropen Temperaturfaktoren lagen für die Si-Atome zwischen 0,61 (4) und 0,92 (4)  $\text{\AA}^2$ , für die O-Atome zwischen 0,7 (1) und 2,1 (2)  $\text{\AA}^2$  bis auf O(11) und O(23), die relativ grosse  $B$ -Werte von 3,8 (3) bzw. 3,1 (3)  $\text{\AA}^2$  hatten.

Eine kurz vor der Konvergenz der Verfeinerung durchgeführte Differenz-Fouriersynthese ergab Elektronendichtewerte, die zwischen  $-1,3$  und  $1,4 \text{ e \AA}^{-3}$  schwankten, die Elektronendichte der Fouriersynthese betrug in den Si- und den O-Lagen etwa 80 bzw. 25  $\text{e \AA}^{-3}$ . Auf die Anwendung irgendeines Verfahrens (z.B.

Kato & Jarchow, 1968) zur Verfeinerung der Struktur verzwillingter Kristalle unter unmittelbarer Ausnutzung aller beobachteten Intensitäten wurde nach dem bereits erzielten Erfolg wegen des grossen Aufwandes an Rechenzeit verzichtet.

Tabelle 2. Si-O-Abstände ( $\text{\AA}$ )

## Symmetrieoperationen

(i)	$x, 1+y, z$	(iv)	$\frac{1}{2}+x, -\frac{1}{2}+y, z$
(ii)	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z$	(v)	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$
(iii)	$x, 1-y, -\frac{1}{2}+z$	(vi)	$\frac{1}{2}+x, \frac{3}{2}-y, \frac{1}{2}+z$

Si-Atom	Abstände zu den benachbarten O-Atomen		Mittelwert
	O(1)	O(2)	
Si(1)	O(1) 1,576 (8)	O(2) 1,601 (8)	1,604
	O(3) 1,606 (8)	O(10) 1,634 (8)	
Si(2)	O(10) 1,565 (8)	O(13) 1,607 (8)	1,597
	O(14) 1,587 (8)	O(15) 1,630 (8)	
Si(3)	O(4 <sup>i</sup> ) 1,596 (8)	O(5) 1,587 (10)	1,600
	O(6) 1,607 (8)	O(11) 1,609 (8)	
Si(4)	O(11) 1,574 (8)	O(16 <sup>i</sup> ) 1,578 (9)	1,597
	O(17) 1,620 (8)	O(18) 1,614 (9)	
Si(5)	O(7) 1,568 (8)	O(8) 1,604 (8)	1,599
	O(9) 1,620 (7)	O(12) 1,605 (8)	
Si(6)	O(12) 1,577 (8)	O(19) 1,552 (8)	1,587
	O(20) 1,618 (7)	O(21) 1,602 (8)	
Si(7)	O(13 <sup>i</sup> ) 1,614 (8)	O(14) 1,592 (8)	1,604
	O(21 <sup>iii</sup> ) 1,586 (7)	O(22) 1,625 (7)	
Si(8)	O(3 <sup>ii</sup> ) 1,594 (7)	O(4 <sup>ii</sup> ) 1,586 (8)	1,590
	O(5 <sup>ii</sup> ) 1,608 (9)	O(22) 1,573 (7)	
Si(9)	O(15) 1,566 (8)	O(16) 1,594 (8)	1,581
	O(17) 1,572 (9)	O(23) 1,591 (7)	
Si(10)	O(6 <sup>iv</sup> ) 1,585 (8)	O(7 <sup>ii</sup> ) 1,614 (7)	1,588
	O(8 <sup>iv</sup> ) 1,574 (9)	O(23) 1,578 (7)	
Si(11)	O(18) 1,562 (9)	O(19 <sup>i</sup> ) 1,622 (8)	1,597
	O(20) 1,593 (7)	O(24) 1,611 (8)	
Si(12)	O(1 <sup>v</sup> ) 1,608 (8)	O(2 <sup>vi</sup> ) 1,590 (8)	1,597
	O(9 <sup>ii</sup> ) 1,585 (7)	O(24) 1,604 (9)	

\* Die Liste der Strukturamplituden ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31764: 21 pp., 1 microfiche) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH 1 1 NZ, England.

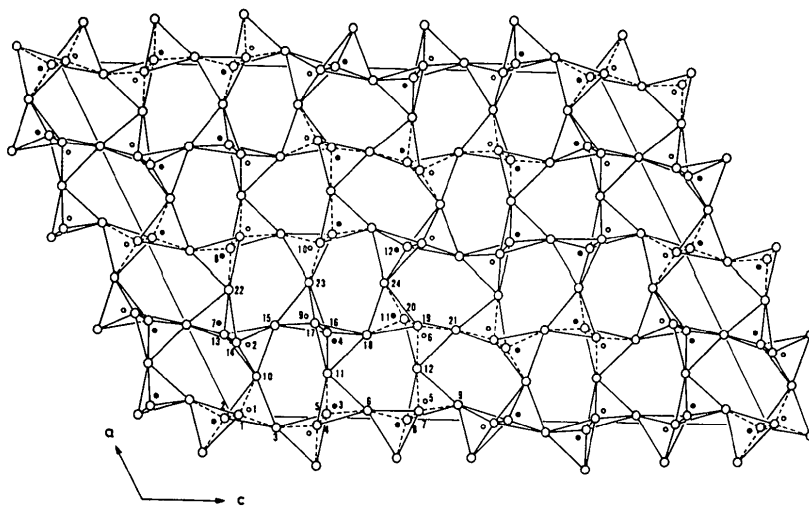


Fig. 1. Projektion der Struktur des Tief-Tridymits parallel [010]. Die grossen Kreise stellen die O-Atome, die kleinen offenen Kreise die Si-Atome bei  $y \approx 0,25$  und die kleinen gefüllten Kreise die Si-Atome bei  $y \approx 0,75$  dar. Die Atome sind nur mit ihren Laufnummern bezeichnet (siehe Tabelle 1).

Tabelle 3. O–O-Abstände (Å) und O–Si–O-Winkel (°)

Symmetrieoperationen (i) bis (vi) wie in Tabelle 2.

Si-Atom	Benachbarte O-Atome	O–O-Abstand	O–Si–O-Winkel
Si(1)	O(1) O(2)	2,590 (12)	109,2 (5)
	O(1) O(3)	2,608 (12)	110,1 (5)
	O(1) O(10)	2,640 (11)	110,7 (4)
	O(2) O(3)	2,625 (10)	109,8 (5)
	O(2) O(10)	2,644 (11)	109,6 (4)
Si(2)	O(3) O(10)	2,611 (11)	107,4 (4)
	O(10) O(13)	2,613 (11)	110,9 (4)
	O(10) O(14)	2,565 (10)	108,9 (4)
	O(10) O(15)	2,596 (11)	108,7 (4)
	O(13) O(14)	2,600 (11)	109,0 (4)
Si(3)	O(13) O(15)	2,622 (11)	108,2 (4)
	O(14) O(15)	2,655 (10)	111,2 (4)
	O(4 <sup>i</sup> ) O(5)	2,602 (13)	109,6 (5)
	O(4 <sup>i</sup> ) O(6)	2,634 (11)	110,6 (5)
	O(4 <sup>i</sup> ) O(11)	2,628 (11)	110,2 (5)
Si(4)	O(5) O(6)	2,616 (12)	109,9 (5)
	O(5) O(11)	2,594 (15)	108,5 (7)
	O(6) O(11)	2,601 (10)	107,9 (4)
	O(11) O(16 <sup>i</sup> )	2,597 (14)	111,0 (7)
	O(11) O(17)	2,575 (11)	107,4 (6)
Si(5)	O(11) O(18)	2,615 (11)	110,2 (5)
	O(16 <sup>i</sup> ) O(17)	2,621 (13)	110,1 (5)
	O(16 <sup>i</sup> ) O(18)	2,589 (17)	108,4 (8)
	O(17) O(18)	2,645 (13)	109,7 (7)
	O(7) O(8)	2,585 (11)	109,2 (4)
Si(6)	O(7) O(9)	2,595 (9)	108,9 (4)
	O(7) O(12)	2,581 (13)	108,9 (6)
	O(8) O(9)	2,664 (11)	111,4 (4)
	O(8) O(12)	2,628 (11)	110,0 (5)
	O(9) O(12)	2,616 (10)	108,4 (4)
Si(7)	O(12) O(19)	2,555 (12)	109,5 (6)
	O(12) O(20)	2,606 (11)	109,3 (5)
	O(12) O(21)	2,625 (11)	111,3 (4)
	O(19) O(20)	2,582 (10)	109,1 (4)
	O(19) O(21)	2,559 (11)	108,5 (4)
Si(8)	O(20) O(21)	2,625 (9)	109,2 (4)
	O(13 <sup>i</sup> ) O(14)	2,583 (11)	107,3 (4)
	O(13 <sup>i</sup> ) O(21 <sup>iii</sup> )	2,589 (10)	108,0 (4)
	O(14) O(21 <sup>iii</sup> )	2,667 (10)	110,8 (4)
	O(14) O(22)	2,642 (10)	112,5 (4)
Si(9)	O(14) O(22)	2,640 (10)	110,3 (4)
	O(21 <sup>iii</sup> ) O(22)	2,596 (10)	107,9 (4)
	O(3 <sup>ii</sup> ) O(4 <sup>ii</sup> )	2,613 (11)	110,5 (5)
	O(3 <sup>ii</sup> ) O(5 <sup>ii</sup> )	2,616 (11)	109,6 (5)
	O(3 <sup>ii</sup> ) O(22)	2,590 (10)	109,7 (4)
Si(10)	O(4 <sup>ii</sup> ) O(5 <sup>ii</sup> )	2,591 (13)	108,4 (5)
	O(4 <sup>ii</sup> ) O(22)	2,572 (10)	109,0 (4)
	O(5 <sup>ii</sup> ) O(22)	2,598 (11)	109,6 (4)
	O(15) O(16)	2,613 (11)	111,6 (4)
	O(15) O(17)	2,585 (11)	110,9 (4)
Si(11)	O(15) O(23)	2,558 (11)	108,2 (4)
	O(16) O(17)	2,576 (13)	108,9 (5)
	O(16) O(23)	2,587 (11)	108,6 (5)
	O(17) O(23)	2,568 (11)	108,6 (5)
	O(6 <sup>iv</sup> ) O(7 <sup>iv</sup> )	2,585 (10)	107,8 (4)
Si(11)	O(6 <sup>iv</sup> ) O(8 <sup>iv</sup> )	2,596 (12)	110,5 (5)
	O(6 <sup>iv</sup> ) O(23)	2,620 (10)	111,8 (4)
	O(7 <sup>iv</sup> ) O(8 <sup>iv</sup> )	2,606 (10)	109,7 (4)
	O(7 <sup>iv</sup> ) O(23)	2,588 (10)	108,4 (5)
	O(8 <sup>iv</sup> ) O(23)	2,561 (11)	108,6 (5)
Si(11)	O(18) O(19 <sup>i</sup> )	2,616 (14)	110,5 (7)
	O(18) O(20)	2,576 (16)	109,5 (8)
	O(18) O(24)	2,568 (12)	108,1 (5)
	O(19 <sup>i</sup> ) O(20)	2,614 (10)	108,8 (4)
	O(19 <sup>i</sup> ) O(24)	2,672 (11)	111,5 (5)
O(20) O(24)	2,598 (11)	108,4 (5)	

Tabelle 3 (Fort.)

Si(12)	O(1 <sup>v</sup> ) O(2 <sup>vi</sup> )	2,596 (11)	108,6 (5)
	O(1 <sup>v</sup> ) O(9 <sup>ii</sup> )	2,609 (10)	109,6 (4)
	O(1 <sup>v</sup> ) O(24)	2,645 (11)	110,9 (5)
	O(2 <sup>vi</sup> ) O(9 <sup>ii</sup> )	2,589 (10)	109,3 (4)
	O(2 <sup>vi</sup> ) O(24)	2,615 (12)	109,9 (5)
	O(9 <sup>ii</sup> ) O(24)	2,588 (11)	108,5 (4)

Tabelle 4. Si–Si-Abstände (Å) und Si–O–Si-Winkel (°)

Symmetrieoperationen

(vii)	$-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$	(x)	$-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$
(viii)	$-\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$	(xi)	$x, -1 + y, z$
(ix)	$-\frac{1}{2} + x, -\frac{1}{2} + y, z$	(xii)	$x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$

O-Atome	Benachbarte Si-Atome	Si–Si-Abstand	Si–O–Si-Winkel
O(1)	Si(1) Si(12 <sup>vii</sup> )	3,062 (5)	148,2 (5)
O(2)	Si(1) Si(12 <sup>viii</sup> )	3,079 (5)	149,5 (5)
O(3)	Si(1) Si(8 <sup>ix</sup> )	3,084 (3)	149,1 (7)
O(4)	Si(3) Si(8 <sup>x</sup> )	3,066 (5)	149,0 (5)
O(5)	Si(3) Si(8 <sup>ix</sup> )	3,070 (5)	147,8 (6)
O(6)	Si(3) Si(10 <sup>x</sup> )	3,118 (3)	155,2 (6)
O(7)	Si(5) Si(10 <sup>x</sup> )	3,052 (4)	147,2 (5)
O(8)	Si(5) Si(10 <sup>x</sup> )	3,054 (4)	147,9 (5)
O(9)	Si(5) Si(12 <sup>ix</sup> )	3,060 (4)	145,4 (5)
O(10)	Si(1) Si(2)	3,097 (4)	151,0 (5)
O(11)	Si(3) Si(4)	3,117 (4)	156,7 (5)
O(12)	Si(5) Si(6)	3,096 (4)	153,1 (6)
O(13)	Si(2) Si(7 <sup>xi</sup> )	3,058 (5)	143,4 (5)
O(14)	Si(2) Si(7)	3,017 (5)	143,2 (5)
O(15)	Si(2) Si(9)	3,110 (3)	153,4 (5)
O(16)	Si(4 <sup>xii</sup> ) Si(9)	3,044 (5)	147,3 (6)
O(17)	Si(4) Si(9)	3,077 (5)	149,0 (5)
O(18)	Si(4) Si(11)	3,105 (3)	155,7 (7)
O(19)	Si(6) Si(11 <sup>xii</sup> )	3,019 (5)	144,2 (5)
O(20)	Si(6) Si(11)	3,077 (4)	146,9 (5)
O(21)	Si(6) Si(7 <sup>xii</sup> )	3,117 (3)	155,8 (5)
O(22)	Si(7) Si(8)	3,090 (4)	150,1 (5)
O(23)	Si(9) Si(10)	3,167 (4)	176,4 (7)
O(24)	Si(11) Si(12)	3,056 (4)	143,8 (6)

Tabelle 5. Mittlere Schwingungsamplituden parallel zu den Hauptachsen und die Lage der Schwingungsellipsoide

	Mittlere Amplitude (Å)	Winkel (°) zwischen den Hauptachsen der Ellipsoide und den kristallographischen Achsen		
		a	b	c
O(1)	0,086 (18)	94 (5)	57 (20)	39 (16)
	0,122 (15)	85 (8)	33 (20)	121 (18)
O(2)	0,200 (11)	7 (6)	92 (7)	111 (6)
	0,085 (19)	87 (11)	5 (15)	95 (15)
O(3)	0,131 (13)	46 (10)	95 (15)	163 (10)
	0,188 (12)	44 (10)	89 (6)	73 (10)
O(4)	0,079 (16)	129 (10)	98 (4)	14 (8)
	0,145 (12)	141 (10)	84 (6)	101 (10)
O(5)	0,244 (16)	90 (5)	9 (5)	82 (4)
	0,073 (21)	102 (9)	165 (6)	76 (7)
O(6)	0,137 (12)	138 (12)	87 (11)	104 (12)
	0,183 (11)	130 (11)	75 (6)	20 (9)
O(7)	0,115 (15)	80 (7)	84 (19)	39 (8)
	0,152 (15)	94 (14)	172 (16)	82 (17)
O(8)	0,199 (13)	11 (8)	95 (13)	127 (7)
	0,107 (13)	122 (11)	85 (8)	6 (6)
O(9)	0,162 (14)	139 (11)	120 (9)	91 (12)
	0,224 (13)	67 (8)	150 (9)	84 (6)

Tabelle 5 (Fort.)

		a	b	c
O(7)	0,067 (22)	91 (6)	41 (8)	54 (8)
	0,147 (13)	65 (12)	53 (9)	143 (8)
	0,191 (11)	25 (12)	106 (9)	98 (10)
O(8)	0,077 (20)	83 (9)	11 (14)	86 (8)
	0,129 (14)	126 (7)	79 (14)	115 (7)
	0,204 (12)	143 (7)	89 (5)	26 (7)
O(9)	0,089 (15)	129 (29)	60 (15)	36 (9)
	0,110 (12)	141 (29)	112 (17)	95 (25)
	0,162 (13)	92 (9)	141 (10)	55 (8)
O(10)	0,099 (14)	30 (19)	90 (20)	87 (19)
	0,122 (15)	70 (25)	43 (12)	133 (12)
	0,171 (12)	112 (8)	47 (12)	43 (12)
O(11)	0,096 (15)	68 (22)	89 (4)	50 (22)
	0,124 (13)	23 (21)	84 (3)	140 (21)
	0,361 (17)	96 (3)	6 (3)	86 (3)
O(12)	0,085 (18)	31 (21)	92 (3)	87 (21)
	0,118 (13)	59 (21)	88 (3)	177 (18)
	0,357 (15)	89 (2)	2 (3)	88 (3)
O(13)	0,090 (18)	117 (9)	29 (13)	70 (21)
	0,123 (13)	77 (14)	74 (19)	159 (20)
	0,177 (12)	31 (8)	66 (7)	97 (10)
O(14)	0,097 (16)	117 (24)	133 (19)	44 (15)
	0,123 (14)	148 (23)	59 (22)	70 (22)
	0,159 (12)	75 (14)	59 (12)	52 (11)
O(15)	0,049 (27)	86 (6)	4 (8)	90 (12)
	0,105 (13)	97 (11)	88 (13)	145 (11)
	0,153 (12)	8 (10)	93 (6)	125 (11)
O(16)	0,107 (17)	65 (39)	25 (46)	104 (59)
	0,119 (14)	54 (32)	109 (58)	159 (43)
	0,213 (11)	46 (6)	106 (6)	75 (6)
O(17)	0,108 (16)	68 (58)	158 (59)	102 (33)
	0,120 (14)	157 (56)	112 (59)	58 (15)
	0,213 (12)	83 (6)	89 (6)	35 (6)
O(18)	0,061 (25)	103 (8)	98 (2)	17 (8)
	0,161 (16)	167 (8)	90 (3)	75 (8)
	0,443 (19)	92 (3)	8 (2)	82 (2)
O(19)	0,109 (16)	95 (16)	11 (11)	97 (20)
	0,142 (13)	45 (15)	94 (20)	162 (16)
	0,179 (12)	45 (15)	79 (9)	74 (15)
O(20)	0,067 (20)	116 (12)	151 (15)	67 (16)
	0,111 (14)	58 (15)	116 (16)	153 (16)
	0,150 (11)	43 (12)	102 (10)	76 (13)
O(21)	0,067 (16)	125 (10)	104 (13)	17 (16)
	0,108 (14)	121 (12)	130 (10)	106 (16)
	0,164 (10)	51 (7)	137 (8)	95 (6)
O(22)	0,082 (16)	30 (19)	115 (16)	100 (18)
	0,114 (12)	63 (22)	61 (42)	151 (44)
	0,126 (13)	79 (24)	40 (37)	63 (46)
O(23)	0,065 (19)	35 (4)	96 (5)	83 (5)
	0,174 (13)	70 (7)	135 (11)	135 (11)
	0,227 (13)	118 (5)	134 (11)	46 (11)
O(24)	0,086 (17)	13 (5)	78 (3)	112 (12)
	0,140 (12)	85 (11)	88 (5)	157 (11)
	0,265 (15)	102 (3)	12 (3)	84 (5)
Si(1)	0,062 (9)	126 (6)	129 (5)	44 (5)
	0,110 (6)	142 (13)	55 (33)	80 (36)
	0,115 (6)	82 (42)	58 (36)	47 (13)
Si(2)	0,089 (5)	108 (12)	85 (14)	10 (12)
	0,108 (5)	162 (13)	92 (63)	81 (14)
	0,113 (5)	90 (60)	5 (22)	95 (17)
Si(3)	0,084 (6)	97 (19)	102 (24)	24 (9)
	0,094 (7)	132 (11)	135 (14)	84 (27)
	0,117 (6)	43 (10)	133 (10)	113 (8)
Si(4)	0,087 (7)	84 (13)	138 (23)	57 (23)
	0,098 (6)	75 (18)	128 (24)	141 (23)
	0,111 (5)	16 (18)	75 (16)	109 (15)
Si(5)	0,093 (6)	41 (45)	62 (23)	86 (50)
	0,098 (5)	55 (56)	95 (39)	171 (49)
	0,105 (6)	70 (36)	152 (24)	82 (44)

Tabelle 5 (Fort.)

		a	b	c
Si(6)	0,057 (9)	129 (9)	122 (5)	37 (4)
	0,091 (6)	141 (9)	66 (7)	94 (9)
	0,127 (6)	92 (6)	42 (5)	53 (4)
Si(7)	0,044 (12)	124 (5)	50 (3)	43 (4)
	0,107 (5)	130 (12)	87 (12)	112 (11)
	0,123 (6)	121 (12)	140 (4)	55 (8)
Si(8)	0,084 (7)	64 (16)	123 (8)	65 (14)
	0,100 (5)	27 (16)	80 (12)	142 (17)
	0,120 (6)	84 (13)	34 (8)	64 (12)
Si(9)	0,072 (7)	43 (6)	103 (8)	77 (7)
	0,107 (6)	62 (18)	121 (30)	149 (28)
	0,115 (6)	119 (17)	146 (28)	62 (29)
Si(10)	0,087 (7)	76 (18)	124 (17)	54 (14)
	0,100 (6)	140 (40)	128 (34)	79 (35)
	0,106 (6)	127 (41)	56 (33)	38 (18)
Si(11)	0,069 (8)	119 (13)	126 (6)	37 (7)
	0,090 (5)	141 (14)	93 (11)	101 (15)
	0,114 (6)	114 (10)	36 (6)	55 (6)
Si(12)	0,072 (8)	121 (9)	52 (5)	40 (6)
	0,103 (5)	144 (14)	96 (14)	98 (15)
	0,118 (6)	107 (16)	141 (6)	51 (6)

## Diskussion

Fig. 1 stellt die Projektion der Tief-Tridymit-Struktur parallel [010] dar. Aus dieser Abbildung lässt sich ersehen, dass die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder im Prinzip in gleicher Art und Weise wie in den Hochformen durch gemeinsame Ecken miteinander verbunden sind, dass aber die Si–O–Si-Bindungen am zentralen O-Atom stärker geknickt sind als in den Hochformen. Bei der hexagonalen Hochform überlagern sich die Paare der O-Atome O(1)/O(2), O(4)/O(5) usw. in der entsprechenden Projektion jeweils genau, und alle Si–O–Si-Bindungen sind völlig gestreckt.

Die interatomaren Abstände und Winkel sowie die Informationen über die Schwingungsellipsoide wurden mittels des Programms *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964) berechnet und in den Tabellen 2, 3, 4 und 5 zusammengestellt. Die O-Atome O(11), O(12) und O(18) weisen im Vergleich zu den anderen O-Atomen ungewöhnlich grosse Schwingungsamplituden längs einer Hauptachse auf, die ungefähr parallel [010] verläuft (Tabelle 5). Dies lässt sich möglicherweise eher auf eine Fehlordnung der betreffenden Atomlagen zurückführen als auf starke Anisotropie der Wärmeschwingung. Die Schwingungsellipsoide der meisten O-Atome sind annähernd so orientiert, dass ihre jeweils längsten Hauptachsen senkrecht zu den betreffenden Si–O-Bindungen liegen. Aufgrund dieser Feststellung liegt ein Schwingungsmodus nahe, in dem sich das einzelne Tetraeder wie ein starrer Körper verhält. Da ferner die Si-Atome allgemein mit kleineren Amplituden (Mittelwert der mittleren Amplituden längs der Hauptachsen 0,097 Å) als die jeweils umgebenden O-Atome schwingen, erschien es angebracht, die Si–O-Abstände nach dem 'riding'-Modell (Busing & Levy, 1964; Busing, Martin & Levy, 1964) zu korrigieren. Der Mittelwert der korrigierten Si–O-Abstände beträgt 1,610 Å gegenüber dem unkorrigierten Wert 1,595 Å (Tabelle 2). Beide stimmen mit den ent-

sprechenden Abständen 1,603 und 1,616 Å im Quarz (Zachariasen & Plettinger, 1965) sowie 1,601 und 1,608 Å im Tief-Cristobalit (Dollase, 1965) gut überein. Auch die O–O-Abstände (Tabelle 3) des Tief-Tridymits, deren Mittelwert 2,605 Å beträgt, harmonisieren gut mit den entsprechenden Abständen in diesen Modifikationen von SiO<sub>2</sub>. Der Abstand zwischen zwei durch ein O-Atom gebundenen Si-Atomen beträgt im Durchschnitt 3,079 Å. Die Bindungen Si(9)–O(23)–Si(10) bilden infolge des langen Si(9)–Si(10)-Abstands 3,167 (4) Å einen ausnahmsweise grossen Winkel von 176,4 (7)°. Sonst liegen die Si–O–Si-Winkel (Tabelle 4) im Tief-Tridymit zwischen 143,2(5) und 156,7(5)°; der Mittelwert beträgt 150,4°. Die entsprechenden Winkel im Quarz und im Tief-Cristobalit sind jeweils 143,52 und 146,8°. Der orthorhombische Hoch-Tridymit weist bei 220°C wesentlich grössere Si–O–Si-Winkel auf, die 165,2 171,2 oder 178,7° betragen. Dollase (1967) berichtete allerdings, dass diese Werte durch eine Korrektur auf die Wärmeschwingung etwas verkleinert werden. Im Tief-Tridymit wie auch in den anderen SiO<sub>2</sub>-Modifikationen weicht kein O–Si–O-Winkel (Tabelle 3) erheblich von dem regulären Tetraederwinkel 109,47° ab. In der vorliegenden Arbeit sind sowohl im Text als auch in den Tabellen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle des jeweils betreffenden Zahlenwertes angeführt, und zwar in Klammern hinter diesem.

Zwischen den kristallographischen Achsen ( $\mathbf{a}_h, \mathbf{b}_h, \mathbf{c}_h$ ) der idealen hexagonalen Hochform (Gibbs, 1927), ( $\mathbf{a}_o, \mathbf{b}_o, \mathbf{c}_o$ ) der orthorhombischen Hochform (Dollase, 1967) und ( $\mathbf{a}_m, \mathbf{b}_m, \mathbf{c}_m$ ) der vorliegenden monoklinen Tiefform gelten folgende Matrixgleichungen:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_m \\ \mathbf{b}_m \\ \mathbf{c}_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 0 \\ \bar{6} & \bar{3} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_h \\ \mathbf{b}_h \\ \mathbf{c}_h \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \mathbf{a}_m \\ \mathbf{b}_m \\ \mathbf{c}_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 0 \\ \bar{3} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_o \\ \mathbf{b}_o \\ \mathbf{c}_o \end{pmatrix}.$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_o \\ \mathbf{b}_o \\ \mathbf{c}_o \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_h \\ \mathbf{b}_h \\ \mathbf{c}_h \end{pmatrix}.$$

Herrn Dr K. Hirota danken wir für die Überlassung der von ihm gezüchteten Kristalle. Für die Anregung zu dieser Arbeit gilt unser Dank Herrn Dr T. Shimohira und Herrn Professor Dr R. Sadanaga (The University of Tokyo). Herrn Dr I. Kawada danken wir für Diskussionen und freundliche Unterstützung.

#### Literatur

- BUERGER, M. J. (1959). *Vector Space and its Application in Crystal-Structure Investigation*, S. 239–247. New York: John Wiley.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 142–146.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-306.
- DOLLASE, W. A. (1965). *Z. Kristallogr.* **121**, 369–377.
- DOLLASE, W. A. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 617–623.
- FLEMING, J. E. & LYNTON, H. (1960). *Phys. Chem. Glasses*, **1**, 148–154.
- GIBBS, R. E. (1927). *Proc. Roy. Soc. A* **113**, 351–368.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.
- HOFFMANN, W. (1967). *Naturwissenschaften*, **54**, 114.
- KATO, K. & JARCHOW, O. (1968). Unveröffentlicht.
- NUKUI, A., HIROTA, K., NAKAZAWA, H., KATO, K. & TAGAI, T. (1976). In Vorbereitung.
- ZACHARIASEN, W. H. & PLETTERING, H. A. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 710–714.