

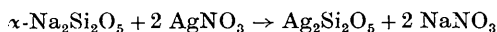
Acta Cryst. (1961). 14, 537

Untersuchungen an Schichtsilikaten des Formeltyps $A_m(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$. IV. Über die Kristallstruktur des $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Von FRIEDRICH LIEBAU*, Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin - Adlershof, Deutschland

(Eingegangen am 5. September 1960)

Im Verlauf eines systematischen Studiums der Schichtsilikate des Formeltyps $A_m(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ wurde eine orientierende röntgenographische Untersuchung des erstmals von Thilo & Wodtcke (1958) dargestellten $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ durchgeführt. Da eine vollständige Strukturbestimmung dieser Substanz nicht beabsichtigt ist, seien die erzielten Ergebnisse mitgeteilt.

Um $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ herzustellen, wurde $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 2 Tage lang mit der vierfachen stöchiometrischen Menge an geschmolzenem AgNO_3 bei 280°C . behandelt. Diese Umsetzung



ist eine orientierte Umwandlung, bei der Einkristalle des Natriumsilikats durch Austausch der Kationen in Einkristalle des Silbersilikats umgewandelt werden.

Drehkristallaufnahmen um $[100]$, $[010]$ und $[001]$ und eine Weissenbergaufnahme der $(hk0)$ -Reflexe mit Cu K -Strahlung liessen sich vollständig mit den in Tabelle 1 angegebenen Abmessungen der rhombischen Elementarzelle indizieren.

Tabelle 1. Vergleich der Gitterkonstanten von $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Zellinhalt
$\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	6,53	15,68	4,97	$\text{Ag}_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$
$\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	6,43	15,46	4,91	$\text{Na}_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$

Die mit diesen Werten berechnete theoretische Dichte des $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ beträgt $\rho_{\text{röntg.}} = 4,59 \text{ g.cm.}^{-3}$. Der von Thilo & Wodtcke pyknometrisch bestimmte höhere Wert $\rho_{\text{exp.}} = 5,62 \text{ g.cm.}^{-3}$ ist wahrscheinlich auf Verunreinigung des Präparates durch silberreichere Phasen (Ag_2SiO_3 , Ag_3SiO_4 bzw. Ag) zurückzuführen.

Ein Vergleich der Gitterkonstanten des $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ mit denjenigen von $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ spricht ebenso wie die leichte orientierte Umwandelbarkeit von $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ in $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ für eine Isotypie beider Silikate. Zur Prüfung dieser Vermutung wurden für $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ die $F_c(hk0)$ -Werte unter Verwendung der für $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bestimmten x - und y -Parameter (Liebau, 1961) berechnet. Die sich dabei ergebende gute Übereinstimmung zwischen den $F_c(hk0)$ und den nach ihrer Grösse in 6 Gruppen eingeteilten korrigierten Intensitäten $I_0(h0l)$ des $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ wird ebenso als Bestätigung für die Isotypie von $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ mit $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ angesehen wie die Tatsache, dass für beide Silikate $I(hk0) \approx I(hk2)$ ist.

$\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ enthält demnach wie das $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ stark gefaltete, parallel (010) verlaufende $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schichten, die man sich durch fortgesetzte Aneinanderlagerung von Zweierketten (Liebau, 1959) entstanden denken kann und für die daher die Bezeichnung Zweierschichten vorgeschlagen wurde (Liebau, 1956).

* Jetzige Anschrift: Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg 4, Deutschland.

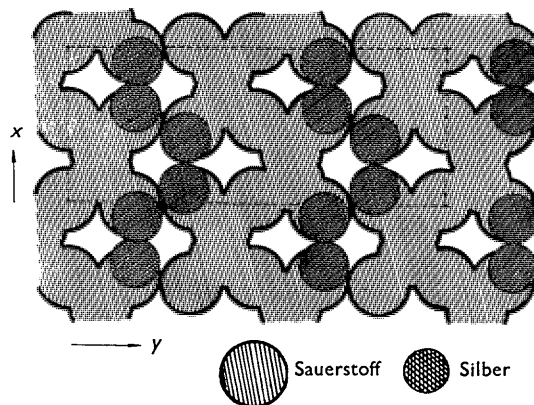


Fig. 1. Schematische Darstellung der Struktur des $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, projiziert auf die (a, b) -Ebene. Um die kanalförmigen Hohlräume zu zeigen, wurden nur die Sauerstoff- und die Silberatome gezeichnet.

Der relativ leicht verlaufende Austausch der Na^+ -Ionen im $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ durch die nur wenig grösseren Ag^+ -Ionen lässt sich auf Grund der Struktur der beiden

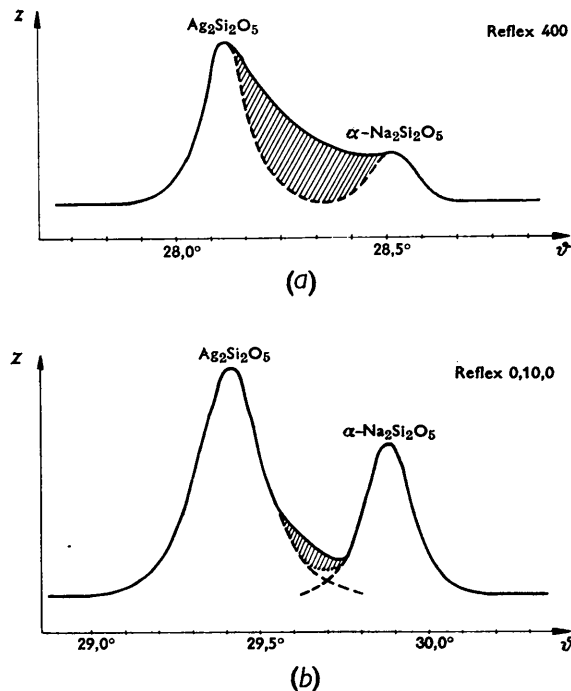


Fig. 2. Verlauf der Intensität zweier Reflexpaare von $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ in Abhängigkeit von θ . Der schraffierte Anteil der Intensität lässt sich nicht durch Addition symmetrisch geformter Einzelreflexe erklären. (a) Das Reflexpaar 400; (b) das Reflexpaar 0,10,0.

Silikate verständlich machen. Durch die starke Faltung der Zweierschichten entstehen kanalartige Hohlräume, die den Kristall parallel [001] durchziehen (Fig. 1). Der innere Radius dieser Kanäle ist grösser als der in Fig. 1 sichtbare freie Raum, der bei der Projektion der Atome verbleibt. Die genaue Grösse des Durchmessers lässt sich jedoch zur Zeit nicht angeben, da die Atomkoordinaten nicht genau genug bekannt sind.

Die Wanderung der Kationen bei der Umsetzung von α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ mit geschmolzenem AgNO_3 erfolgt anscheinend durch die Kanäle hindurch, ohne das Silikatgerüst wesentlich zu verändern. In Einklang damit steht die Beobachtung von Wodtcke (1957), dass sich β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, dessen Struktur keine derartigen Hohlräume enthält, da die $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schichten weniger stark gefaltet sind (Grund, 1954), mit geschmolzenem AgNO_3 nicht in $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ umwandeln lässt.

Bemerkenswert erscheint der Befund, dass auf einer mit Cu K -Strahlung aufgenommenen ($hk0$)-Weissenbergaufnahme eines unvollständig mit AgNO_3 umgesetzten α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Kristalls, die vom α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und vom $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ herrührenden Reflexe mit gleichen Indizes nicht vollständig voneinander getrennt sind. Fig. 2 zeigt als Beispiel den Intensitätsverlauf der Reflexpaare 400 und 0,10,0 in Abhängigkeit vom Glanzwinkel θ . Bei beiden Reflexpaaren lässt sich die gemessene Kurve nicht als Summe der beiden Einzelreflexe auffassen. Der in Fig. 2 schraffiert gezeichnete Anteil der Intensität, der sich nicht durch Addition der symmetrisch angenommenen Einzelreflexe erklären lässt, rührt von Teilen des Kristalls her, deren Gitterkonstanten zwischen denjenigen von

$\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ liegen. Es liegt offenbar eine Mischkristallbildung zwischen diesen beiden Silikaten vor. Während der Intensitätsverlauf der ($h00$)-Reflexpaare (Fig. 2(a)) auf ein relativ gleichmässiges Ansteigen der Gitterkonstanten a im System $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ - α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ hinweist, lassen die ($0k0$)-Reflexe (Fig. 2(b)) darauf schliessen, dass der Wert der Gitterkonstanten b , d. h. der Abstand benachbarter $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schichten, beim Einbau zunehmender Mengen von Ag^+ -Ionen in das α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Gitter anfangs höchstens sehr wenig zunimmt, um dann in einem relativ kleinen Mischungsbereich auf den Wert des $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (15,68 Å) anzusteigen. Ein quantitativer Zusammenhang zwischen der Grösse der Gitterkonstanten und der chemischen Zusammensetzung der $(\text{Na}, \text{Ag})\text{Si}_2\text{O}_5$ -Mischkristalle lässt sich auf diese Weise jedoch nicht ableiten.

Herrn Dr. F. Wodtcke danke ich für die Herstellung der für die Untersuchungen verwendeten Kristalle, Herrn Prof. Dr. E. Thilo für das Interesse, das er der Durchführung der Arbeit entgegengebracht hat.

Literatur

- GRUND, A. (1954). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **77**, 775.
 LIEBAU, F. (1956). *Z. Phys. Chem.* **206**, 73.
 LIEBAU, F. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 177.
 LIEBAU, F. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 395.
 THILO, E. & WODTCKE, F. (1958). *Z. anorg. Chem.* **295**, 247.
 WODTCKE, F. (1957). Dissertation. Berlin: Humboldt-Universität.

Acta Cryst. (1961). **14**, 538

Remarks on electron density peak shapes. By JAMES A. IBERS, *Shell Development Company, Emeryville, California, U. S. A.*

(Received 7 September 1960)

The purpose of this note is to summarize briefly some observations on the effects of isotropic thermal motion and data cut-off on the electron density and related quantities of an isolated, spherically symmetric atom. We have chosen the carbon atom as an example, but the results we discuss are general. The calculations are numerical integrations, by the trapezoidal rule, of the appropriate expressions involving the X-ray scattering amplitudes; these expressions are more convenient for numerical integration than are the folded Fourier transforms of the original wave functions. All calculations were carried out on a Datatron 205.

In Fig. 1 we show the dependence of the peak height of the carbon atom on temperature factor B ($= 8\pi^2\langle u^2 \rangle$, where $\langle u^2 \rangle$ is the mean-square amplitude of vibration in any direction), and on data cut-off. We also include in Fig. 1 the results of Atoji (1957) and Higgs (1953) for the complete transform. Note that peak height calculations which do not take account of data cut-off are not particularly useful in practice: Even in the case of the molybdenum cut-off a temperature factor of about 2.5 \AA^2 is needed before the results agree with those from the

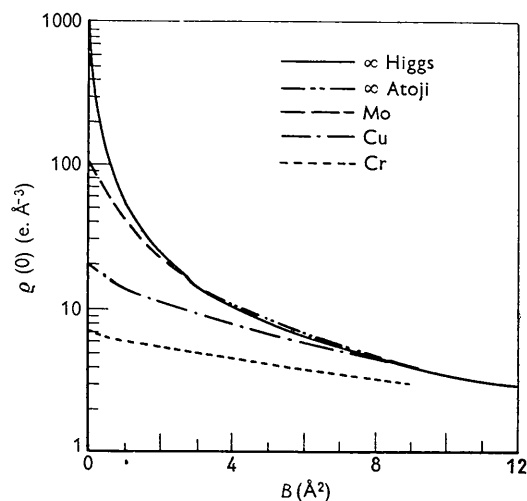


Fig. 1. Peak height of the carbon atom versus the temperature factor for various data cut-offs.