

Untersuchungen über die Grösse des Si–O–Si-Valenzwinkels

VON FRIEDRICH LIEBAU

Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Berlin-Adlershof, Deutschland*

(Eingegangen am 7. Juli 1960, und wiedereingereicht am 28. Februar 1961)

The magnitude of the Si–O–Si bond angle is examined. Silicate structures which have been determined with good accuracy give a mean value of 140° for pure Si–O–Si angles and of 138° for mixed (Si, Al)–O–(Si, Al) angles. There seems to be no relation between the size of these angles and the type of the silicate anion. Some silicates approach a symmetry in which some shared oxygen atoms would be in special positions with 180° Si–O–Si angles. Good refinements show that these 'special' shared oxygens are off the exact special positions, thus giving a bond angle of about 160° . In the other silicates said to have Si–O–Si angles of 180° the oxygen atoms concerned are placed in special or 'accidentally simple' positions by the various authors; in these structures too the 'special' oxygen atoms deviate probably from their special positions.

From these facts it is concluded that at least under normal conditions stretched Si–O–Si bonds do not exist in crystalline silicates; this result is what one would expect from the considerable covalent character of the Si–O bond. The mean value of 140° for the Si–O–Si angle fits in well with the mean values of 128° for the P–O–P angle in polyphosphates and of 122.5° for the S–O–S angle in polysulphates.

Einleitung

Es ist wiederholt darüber diskutiert worden, ob die Si–O–Si-Bindung stets gewinkelt ist, oder ob es auch Si–O–Si-Winkel von 180° gibt. Diese Frage hat z.B. eine besondere Bedeutung bei Untersuchungen über die Strukturen des glasigen Siliciumdioxids [vergl. z.B. Mackenzie & White (1960)]. Während in der Mehrzahl der bisher bestimmten Silikatstrukturen Si–O–Si-Winkel zwischen 125° und 155° gefunden wurden, gibt es doch auch einige kristallographische Arbeiten, in denen gestreckte Si–O–Si-Bindungen angegeben werden. Die vorliegende Untersuchung, die durch die Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmungen der Schichtsilikate $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und Petalit $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ angeregt wurde, beschäftigt sich mit der Frage, ob es Si–O–Si-Winkel von 180° gibt.

I. Die Si–O–Si-Valenzwinkel in einigen Silikaten mit ausgeprägter Pseudosymmetrie

1) Petalit $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$

Die Kristallstruktur des Petalits besitzt nach Zemann-Hedlik & Zemann (1955) die Symmetrie $C_{2h}^4\text{-}P2/a$. In der von ihnen angegebenen Struktur, die eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Strukturparametern ergibt, sollen sich 2 Paare von Brückensauerstoffatomen, die zwei $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern gemeinsam angehören, in speziellen Punktlagen der Raumgruppe $P2/a$ befinden. Zwei dieser Brückensauerstoffatome (O_1) sollen in Symmetriezentren liegen und zwangsläufig Si–O–Si-Winkel von

180° ergeben. Die beiden anderen (O_2), welche zwei in $y=0$ gelegene Si-Atome miteinander verknüpfen, sollen sich derart auf zweizähligen Achsen befinden, wie es in Fig. 1 dargestellt ist. Lägen sie ebenso wie die Si-Atome in $y=0$, also in einer 'einfach rationalen' Lage,* so besäßen auch sie Si–O–Si-Valenzwinkel von 180° .

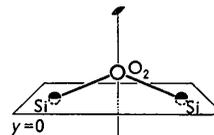


Fig. 1. Lage des O_2 -Atoms im Petalit auf einer zweizähligen Achse nach Zemann-Hedlik & Zemann (1955).

Eine Verfeinerung der Atomkoordinaten des Petalits (Liebau, 1961a) ergab jedoch, dass die 'speziellen' Sauerstoffatome O_1 und O_2 deutlich von den speziellen Punktlagen der Raumgruppe $P2/a$ abweichen, so dass die wahre Symmetrie der Struktur sehr wahrscheinlich $C_s^2\text{-}Pa$ ist. Dadurch ergeben sich Si–O–Si-Winkel von $166,0^\circ$ für O_1 und $163,4^\circ$ für O_2 . Die Valenzwinkel an den übrigen, in allgemeinen Punktlagen der Pseudosymmetrie $P2/a$ liegenden Sauerstoffatomen haben die Werte $149,8^\circ$ und $153,0^\circ$ (je zweimal). Die Tatsache, dass sich einzig für die 'speziellen' Atome O_1 und O_2 Abweichungen von der Pseudosymmetrie feststellen liessen, legt die Vermutung nahe, dass der Grund der

* Als 'einfach rationale' Lagen werden in dieser Arbeit solche speziellen Punktlagen bezeichnet, bei denen der oder die verbliebenen variablen Parameter spezielle, von der Raumgruppe nicht geforderte Werte (z. B. 0, $\frac{1}{2}$ oder dergl.) annehmen.

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

Symmetrierniedrigung darin zu suchen ist, dass gestreckte Si-O-Si-Bindungen nicht stabil sind.

2) $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

Die Symmetrie der bei Zimmertemperatur stabilen Modifikation des $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ wurde von Donnay & Donnay (1953) auf Grund von Röntgenauslöschungen zu $C_{2v}^{13}-Ccc2$ oder $C_{2h}^{20}-Cccm$ angegeben. Die Strukturbestimmung (Liebau, 1961b) ergab jedoch, dass $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ nur sehr angenähert die Symmetrie $Ccc2$ besitzt. In dieser Raumgruppe mit achtzähliger allgemeiner Punktlage wäre es notwendig, 4 Brückensauerstoffatome O_1 ähnlich wie im Petalit auf zwei-zähligen parallel $[001]$ verlaufenden Drehachsen anzunehmen, wobei $z(\text{Si}) \approx z(\text{O}_1)$ ist. Lägen die O_1 -Atome in 'einfach rationalen' Lagen mit $z(\text{Si}) = z(\text{O}_1)$, so besäßen sie eine gestreckte Si-O-Si-Bindung. Obwohl eine Winkelung der Si-O-Si-Bindung auch dann möglich ist, wenn O_1 auf der zweizähligen Achse mit $z(\text{Si}) \neq z(\text{O}_1)$ liegt, weicht das Sauerstoffatom von der zweizähligen Achse ab. Dadurch wird die Symmetrie der Struktur mit grosser Wahrscheinlichkeit zu C_s^4-Cc erniedrigt. Für alle übrigen Atome liegen die Abweichungen von der Pseudosymmetrie innerhalb der Fehlergrenzen der Strukturbestimmung. Der Valenzwinkel an den O_1 -Atomen ergibt sich zu 156° , während für die übrigen Brückensauerstoffatome Werte von 128° gefunden wurden.

3) $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

Auch beim $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ergab eine röntgenographische Untersuchung (Liebau, 1961c) ein Abweichen von Brückensauerstoffatomen aus Symmetriezentren der Raumgruppe D_{2h}^4-Pcnb . Da die Strukturbestimmung dieses Silikats noch nicht abgeschlossen ist, lassen sich für die Valenzwinkel bisher keine Zahlenwerte angeben.

4) Hemimorphit $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Hemimorphit kristallisiert nach Ito & West (1932) in der Raumgruppe $C_{2v}^{20}-Imm$ und enthält $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -Anionen der Symmetrie mm . Dabei soll sowohl für die zwei Si-Atome als auch für das Brückensauerstoffatom $z = \frac{1}{2}$ sein (Fig. 2(a)), so dass sich ein Si-O-Si-Valenzwinkel von 180° ergibt. Eine Verfeinerung der Struktur führte jedoch Barclay & Cox (1960) zu dem Ergebnis, dass die Brückensauerstoffatome zwar auf der zweizähligen Achse, jedoch nicht in der 'einfach

rationalen' Punktlage $(0, 0, \frac{1}{2})$ liegen (Fig. 2(b)). Sie geben einen Si-O-Si-Winkel von 133° an.*

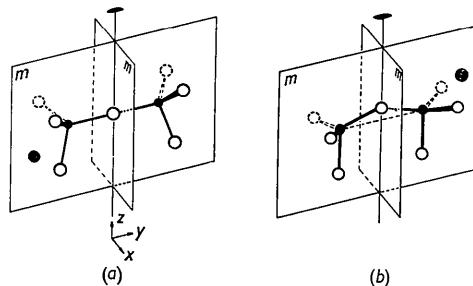


Fig. 2. Symmetrie der $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Gruppe im Hemimorphit: (a) nach Ito & West (1932), (b) nach Barclay & Cox (1960).

5) Quarz, Cristobalit, Tridymit SiO_2 und Kalsilit KAlSiO_4

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, wurden für die Hochtemperaturformen β -Cristobalit und β -Tridymit zunächst gestreckte Si-O-Si-Bindungen angegeben, da die Brückensauerstoffatome in speziellen Lagen angesetzt worden waren. Während für den Si-O-Si-Winkel beim Hochcristobalit bereits 1932 und 1937 Werte von 142° bzw. 152° gefunden wurden, hat erst eine sehr sorgfältige, noch nicht abgeschlossene Strukturbestimmung durch Fleming & Lynton (1960) auch für den Tieftridymit gewinkelte Si-O-Si-Bindungen ergeben. Das gleiche dürfte für den Kalsilit KAlSiO_4 gelten, welcher eine dem Tridymit sehr ähnliche Struktur besitzt und für den Claringbull & Bannister (1948) aus Pulverdiagrammen auf gestreckte Si-O-Si-Bindungen geschlossen haben.

* Die von Barclay & Cox berechneten Elektronendichteprojektionen lassen sich, wie diese Autoren selbst angeben, auch anders kombinieren. Vertauschung der z -Koordinaten des Brückensauerstoffatoms O_{IV} und des H_2O -Moleküls O_V führen unter Beibehaltung der übrigen Parameter auf einen Si-O-Si-Winkel von 163° , ein Wert, der mit den Valenzwinkeln an den 'speziellen' Sauerstoffatomen im Petalit ($163,4^\circ$, $166,0^\circ$) und $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (156°) besser übereinstimmt. Der für eine solche Kombination der Elektronendichteprojektionen von Barclay & Cox angegebene unmöglich kurze H_2O -OH-Abstand von $2,30 \text{ \AA}$ wurde unter der Voraussetzung der Symmetrie Imm berechnet. Verringert sich die Symmetrie ähnlich wie bei Petalit, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ durch Abweichen der Atome O_{IV} und O_V von den speziellen Lagen der Raumgruppe Imm , so ist dieser kurze Abstand nicht mehr zwangsläufig vorhanden.

Tabelle 1. Literaturangaben über die Grösse des Si-O-Si-Winkels in Quarz, Cristobalit und Tridymit

| Modifikation | Winkel und Literatur | |
|------------------|--------------------------------|-------------------------|
| Hochquarz | 155° Gibbs (1926) | 147° Wyckoff (1926) |
| Tiefquarz | 147° Gibbs (1926) | 143° Machatschki (1936) |
| Hohercristobalit | 180° Wyckoff (1925) | 142° Barth (1932a) |
| Tiefcristobalit | | 152° Nieuwenkamp (1937) |
| Hochtridymit | 180° Gibbs (1927) | 147° Barth (1932b) |
| Tieftridymit | | 150° Nieuwenkamp (1935) |
| | < 180° Fleming & Lynton (1960) | |

6) *Folgerung aus diesen Strukturen*

Die vorstehend genannten Strukturen sind dadurch ausgezeichnet, dass sie sich einer Symmetrie nähern, in der sich Brückensauerstoffatome in derart speziellen oder 'einfach rationalen' Lagen befinden müssten, dass sie Si-O-Si-Winkel von 180° besitzen. Während die 'speziellen' Brückensauerstoffatome von diesen Punktlagen abweichen, behalten alle übrigen Atome der Struktur praktisch unverändert die höhere Symmetrie bei. Wie bereits an anderer Stelle (Liebau, 1961b) näher ausgeführt wurde, kann ein solches Abweichen der Atome aus ihren speziellen Lagen auf verschiedene Weise erfolgen:

- Unter Erniedrigung der Raumgruppensymmetrie besetzen die 'speziellen' Sauerstoffatome in geordneter Weise einen Ort in der Nähe der speziellen oder 'einfach rationalen' Punktlage, so dass die Grösse der Elementarzelle nicht wesentlich verändert wird.
- Die 'speziellen' Sauerstoffatome sind statistisch über zwei zueinander symmetrische Lagen in der Nähe des Symmetrieelements verteilt. Dadurch bleibt sowohl die Grösse der Elementarzelle als auch die röntgenographisch bestimmbare Symmetrie unverändert.
- Das Volumen der Elementarzelle wird vervielfacht (im allgemeinen verdoppelt), indem die 'speziellen' Sauerstoffatome in geordneter Weise über Orte verteilt sind, die symmetrisch zueinander in der Nähe des ursprünglichen Symmetrieelements verteilt sind.

Auf alle drei Arten wird eine Winkelung der Si-O-Si-Bindung erreicht. Beim Petalit, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ist sehr wahrscheinlich der Fall (a) verwirklicht.

Das Abweichen der 'speziellen' Sauerstoffatome von speziellen Punktlagen ist offenbar darauf zurückzuführen, dass gestreckte Si-O-Si-Bindungen zumindest unter normalen energetischen Bedingungen instabil sind.

Dem scheint jedoch bei oberflächlicher Betrachtung eine Reihe von zum Teil in jüngster Zeit bestimmten Silikatstrukturen zu widersprechen, in denen Si-O-Si-Winkel von 180° auftreten sollen.

II. Silikatstrukturen, in denen gestreckte Si-O-Si-Bindungen vorzuliegen scheinen

1) *Thortveitit* $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Thortveitit besitzt nach Zachariasen (1930) die Raumgruppe C_{2h}^3-C2/m und soll $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Gruppen von der Symmetrie $2/m$ (Fig. 3(a)) enthalten. Da bei dieser Symmetrie die Si- und 2 O-Atome auf der Spiegelebene und das Brückensauerstoffatom auf dem Schnittpunkt der zweizähligen Achse und der Spiegelebene liegen, ergibt sich zwangsläufig ein Si-O-Si-Winkel von 180° .

Die von Zachariasen experimentell beobachtete Röntgenauslöschung der hkl -Reflexe mit $h+k=2n+1$

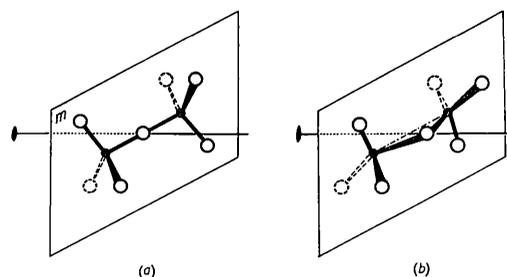


Fig. 3. Symmetrie der $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Gruppe im Thortveitit: (a) $2/m$ nach Zachariasen (1930), (b) 2 : wahrscheinliche Symmetrie.

gilt für die Raumgruppe C_s^3-Cm und C_2^3-C2 ebenso wie für $C2/m$. Lynton & Cox (zitiert in Barclay & Cox, 1960) nehmen an, dass die wahre Symmetrie des Thortveitits Cm ist, wobei die Si- und drei O-Atome der $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Gruppe auf der Spiegelebene liegen müssten. Man hätte jedoch eher die Raumgruppe $C2$ erwarten sollen, da sich bei dieser Symmetrie nur die Brückensauerstoffatome notwendigerweise in speziellen Lagen (zweizählige Achsen) befinden würden (Fig. 3(b)). In beiden Fällen, $C2$ und Cm , entfällt mit dem Verschwinden der Zentrosymmetrie die Notwendigkeit gestreckter Si-O-Si-Bindungen.

2) *Coesit* SiO_2

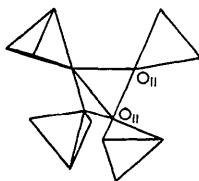
Die Struktur dieser unter hohen Drucken herstellbaren SiO_2 -Modifikation wurde kürzlich von Zoltai & Buerger (1959) beschrieben. Trotz hexagonaler Metrik der Elementarzelle stellten sie monokline Symmetrie C_{2h}^2-B2/b fest. Während sieben Si-O-Si-Winkel Werte zwischen $139,1^\circ$ und $148,2^\circ$ annehmen, soll die achte Si-O-Si-Bindung gestreckt sein, da das zugehörige Sauerstoffatom in einem Symmetriezentrum angenommen wurde. Dieser Befund erscheint auf Grund der in Abschnitt I beschriebenen Erfahrungen wenig wahrscheinlich und legt ebenso wie die etwas längliche Form des zugehörigen Maximums in der von Zoltai & Buerger abgebildeten Elektronendichtefunktion ein Abweichen dieses Sauerstoffatoms von der speziellen Lage nahe.

3) *Gillespit* $\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$ und *Ägyptischblau* $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$

Das tetragonale Schichtsilikat Gillespit $\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$ enthält nach Pabst (1943) Si-O-Si-Winkel von 180° (am O_1) und $152,5^\circ$ (am O_2). Die entsprechenden Werte für das mit Gillespit isotype Ägyptischblau $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ sind 177° und 151° (Pabst, 1959). Die gestreckten bzw. fast gestreckten Si-O-Si-Bindungen an den O_1 -Atomen kommen dadurch zustande, dass diese Atome auf zweizähligen Achsen der Raumgruppe D_{4h}^8-P4/ncc angesetzt wurden. Es ist zwar prinzipiell möglich, den unwahrscheinlich hohen Wert dieser Si-O-Si-Winkel durch relativ grosse Fehler in den Siliciumlagen zu erklären; wahrscheinlicher ist jedoch, dass die O_1 -Atome unter Symmetrierniedrigung von der speziellen Lage $(x, x, \frac{1}{4})$ abweichen, so dass die Si-O₁-Si-Bindung gewinkelt wird.

4) *Zunyt* $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{18}\text{Si}_5\text{O}_{20}\text{Cl}$

Die Struktur des bereits 1933 von Pauling untersuchten Zunyits wurde kürzlich von Kamb (1960) verfeinert. Danach enthält dieses Silikat ein aus 5 $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern zusammengesetztes $[\text{Si}_5\text{O}_{16}]^{12-}$ -Anion, wie es in Fig. 4 schematisch dargestellt ist. Aus den Atomlagen von Kamb ergibt sich der Winkel Si-O_{II}-Si zu 178°, also nahezu 180°, da sich das Brückensauerstoffatom O_{II} in spezieller Lage ($3m$) mit $x(\text{O}_{\text{II}}) \simeq \frac{1}{2}[x(\text{Si}_1) + x(\text{Si}_{11})]$ befinden soll.

Fig. 4. $[\text{Si}_5\text{O}_{16}]$ -Gruppe nach Kamb (1960).

Die Symmetrie des Zunyits wird mit $T_d^2-F\bar{4}3m$ angegeben. Während die allgemeine Punktlage dieser Raumgruppe 96-zählig ist, beträgt der Zelleninhalt $\text{Al}_{52}(\text{OH})_{72}\text{Si}_{20}\text{O}_{80}\text{Cl}_4$, so dass sich sämtliche Atome in speziellen Punktlagen befinden müssten. Bei aus Ionen aufgebauten Kristallen können zwar alle Atome der Struktur spezielle Punktlagen besetzen, da die kugelsymmetrische Ladungsverteilung der Ionen Zentrosymmetrie, Spiegelsymmetrie und Rotationssymmetrie einschließt. *Betätigt dagegen ein Atom zu seinen Nachbarn Bindungen mit stark kovalentem Charakter, so muss die Symmetrie der Atomlage mit der Symmetrie der Ladungsverteilung des Atoms in Einklang stehen.* Diese Forderung lässt es sehr unwahrscheinlich erscheinen, dass im Zunyt alle Atome in speziellen Lagen angeordnet sind, da die Si-O-Bindung ebenso wie die Al-O- und die O-H-Bindung einen erheblichen kovalenten Anteil besitzt.

Über einige andere Gründe, die trotz der guten von Kamb erzielten Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Strukturparametern Zweifel an der Richtigkeit der angegebenen Struktur des Zunyits aufkommen lassen, wird an anderer Stelle eingegangen werden.

5) 'Hexagonales' $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ und 'hexagonales' $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Diese beiden synthetischen Silikate enthalten Doppelschichten, die durch Verknüpfung je zweier Tetraederschichten, wie sie in ähnlicher Form in den Glimmern vorkommen, entstanden gedacht werden können. In beiden Silikaten sollen nach Takéuchi (1958) bzw. Takéuchi & Donnay (1959) die (Si, Al)-O-(Si, Al)-Valenzwinkel an den die beiden Schichten verknüpfenden Brückensauerstoffatomen O_I 180° betragen, während die Winkel innerhalb der Schichten mit 141° beim $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ und mit 119° beim $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ angegeben werden. Sowohl im Barium- als auch im Calciumsilikat werden von den Autoren nicht nur die

O_I-Atome in speziellen Punktlagen ($\bar{6}m2$ bzw. $\bar{6}$) gefunden, sondern auch alle übrigen Atome der Struktur sollen spezielle Lagen der hexagonalen Raumgruppe besitzen, was auf Grund des erheblich kovalenten Charakters der Si-O-Bindung sehr unwahrscheinlich ist.

Nach Takéuchis eigenen Angaben ist die wahre Symmetrie des 'hexagonalen' $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ tatsächlich niedriger und bei der von ihm ermittelten Struktur handelt es sich nur um eine vereinfachte 'Idealstruktur'. Dass das gleiche sehr wahrscheinlich auch für das 'hexagonale' $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ gilt, wird u.a. dadurch nahegelegt, dass dessen Röntgendiagramme diffuse Interferenzen aufweisen, welche durch eine gewisse Fehlordnung einer Struktur mit niedrigerer Symmetrie oder einer Struktur mit einem Vielfachen der Elementarzelle erklärt werden können.

III. Die Grösse des Si-O-Si-Valenzwinkels

Wie die Ausführungen des vorigen Abschnitts zeigen, liegen in allen genannten Beispielen die Brückensauerstoffatome, für die gestreckte Si-O-Si-Bindungen gefunden wurden, in speziellen oder 'einfach rationalen' Punktlagen. Auf Grund der bei der Strukturbestimmung der in Abschnitt I beschriebenen Silikate gemachten Erfahrungen liegt es nahe, anzunehmen, dass auch bei den in Abschnitt II genannten Strukturen die 'speziellen' Sauerstoffatome von den speziellen und 'einfach rationalen' Punktlagen abweichen. Damit scheinen bisher für kein einziges Silikat gestreckte Si-O-Si-Bindungen mit Sicherheit nachgewiesen zu sein. Es liegt daher nahe, die folgende Regel aufzustellen:

Gestreckte Si-O-Si-Bindungen treten zumindest unter normalen energetischen Bedingungen in kristallisierten Silikaten nicht auf.

Wird ein Si-O-Si-Winkel von 180° nicht einmal in denjenigen Silikaten erreicht, wo er von der Symmetrie gefordert wird, welcher sich die Struktur nähert, so ist er in anderen Fällen schon gar nicht zu erwarten.

Um einen Überblick über die tatsächliche Grösse des Si-O-Si-Winkels zu erhalten, sind in Tabelle 2 die Winkelwerte zusammengestellt, die aus relativ genau untersuchten Silikaten bekannt sind. Die Tabelle gliedert sich in zwei Teile; Teil I enthält reine Si-O-Si-Bindungen, Teil II dagegen (Si, Al)-O-(Si, Al)-Winkel. Die sehr genau bestimmten Winkel sind in Spalte 4 durch ein A, die übrigen durch ein B gekennzeichnet.

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, liegen die für reine Si-O-Si-Winkel gefundenen Werte zwischen 128° und 166°. Wenn man die durch Symmetrie beeinflussten 'speziellen' Si-O-Si-Winkel nicht berücksichtigt und die genauer bestimmten Winkel der Gruppe A (Spalte 4) mit doppeltem Gewicht ansetzt, dann ergibt sich als Mittelwert für die normalen Si-O-Si-Valenzwinkel 140,0°. Eine Abhängigkeit zwischen der Grösse des Winkels und der Art des Silikat-

Tabelle 2. *Experimentell bestimmte Werte für die Grösse der Si-O-Si- und (Si, Al)-O-(Si, Al)-Winkel*

| Silikat | 'Normale' Winkel (°) | 'Spezielle' Winkel (°) | Genauigkeit | Literatur |
|---|---|------------------------|-------------|----------------------------------|
| I. Reine Si-O-Si-Winkel | | | | |
| Danburit $\text{Ca}[\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ | 136,8 | | A | Johansson (1959) |
| Tilleyit $\text{Ca}_5[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{CO}_3)_2$ | 165 | | B | Smith (1953a) |
| Orthit $(\text{Ca}, \dots)_2(\text{Al}, \dots)_3$ $[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4](\text{O}, \text{OH})\text{O}$ | 143 | | B | Rumanowa & Nikolajewa (1959) |
| Li_2SiO_3 | 132 | | B | Seemann (1956) |
| Na_2SiO_3 | 137,5 | | B | Grund & Pizy (1952) |
| Aktinolith | 132, 135, 138 | | B | Zussman (1955) |
| Krokydolith | 130, 136, 147 | | B | Whittaker (1949) |
| $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ | 128, 128 | 156 | B | Liebau (1961b) |
| $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ | 131, 138 | | B | Grund (1954) |
| Petalit $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ | 149,8, 149,8, 153,0, 153,0 | 163,4, 166,0 | A | Liebau (1961a) |
| Sanbornit $\text{BaSi}_2\text{O}_5(t)$ | 132,7, 135,0 | | A | Douglass (1958) |
| Dickit | 128,8, 131,0, 141,8 | | A | Newnham (1960) |
| Benitoit $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ | 133 | | A | Fischer (1960) |
| Wadeit $\text{K}_2\text{Zr}[\text{Si}_4\text{O}_{13}]$ | 137 | | B | Henshaw (1955) |
| Diopas $\text{Cu}_8[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ | 139 | | A | Heide <i>et al.</i> (1955) |
| Bazzit | 159,4 | | B | Peyronel (1956) |
| Tourmalin | 143, 148 | | B | Donnay & Buerger (1950) |
| | Mittelwert 140,0 | | | |
| II. Gemischte (Si, Al)-O-(Si, Al)-Winkel | | | | |
| Grossular $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ (AlO_6 -Oktaeder) | 135,7 | | A | Abrahams & Geller (1958) |
| Eukryptit LiAlSiO_4 | 145,5 | | B | Winkler (1948) |
| Petalit $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ | 147,7, 148,5 | | A | Liebau (1961a) |
| Chlorit I | 132,1, 134,7, 135,8 | | B | Steinfink (1958a) |
| Chlorit II | 135 | | B | Steinfink (1958b) |
| Dickit (AlO_6 -Oktaeder) | 124,4, 125,5, 128,7, 129,5 | | A | Newnham (1960) |
| Trikl. Kalifeldspat KAlSi_3O_8 | 130,3, 132,1, 139,8, 140,5, 144,0, 144,1, 151,8, 155,0 | | A | Bailey & Taylor (1955) |
| Tiefalbit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ | 125,0, 130,8, 133,9, 135,4, 140,6, 141,9, 147,6, 160,3 | | A | Ferguson, Traill & Taylor (1958) |
| Hochalbit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ | 128,0, 133,1, 133,7, 136,1, 142,6, 144,3, 144,4, 155,1 | | A | Ferguson, Traill & Taylor (1958) |
| Celsian $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ | 127,0, 130,2, 135,2, 138,1, 139,4, 139,4, 149,6, 150,2 | | A | Newnham & Megaw (1960) |
| Paracelsian $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ | 127,1, 127,1, 127,7, 130,2, 140,0, 140,2 | | B | Smith (1953b) |
| | Mittelwert 138,4 | | | |

anions (Soro-, Ino-, Phyllo- und Cyclosilikat) scheint nicht zu bestehen.

Der Wert der 'speziellen' Si-O-Si-Winkel ist mit 156° bis 166° deutlich grösser, doch sind erst drei solcher Winkel hinreichend genau bestimmt worden. Ihr Wert stellt so etwas wie einen Kompromiss zwischen dem von der angestrebten Symmetrie geforderten Wert von 180° und dem Mittelwert von 140° der 'normalen' Si-O-Si-Bindungen dar.

Der Mittelwert bei den gemischten (Si, Al)-O-(Si, Al)-Winkeln beträgt $138,4^\circ$ und ist damit innerhalb der Fehlergrenzen gleich dem Wert für die reinen Si-O-Si-Winkel.

Wie Tabelle 2 zeigt, finden sich auch unter den von der Symmetrie der Struktur nicht beeinflussten 'normalen' Si-O-Si-Winkeln einige, die von gleicher Grösse sind wie die 'speziellen' Si-O-Si-Winkel. Es ist daher nicht notwendig, für die 'speziellen' Bindungswinkel *andere*, auf eine Vergrösserung des Winkels hinwirkende Spannungen anzunehmen, als sie

auch in irgendwelchen anderen Silikatstrukturen auftreten können. Derartige Spannungen scheinen jedoch in pseudosymmetrischen Strukturen häufiger aufzutreten als in anderen.

IV. Zusammenhang zwischen Bindungstyp und Grösse des X-O-X-Winkels

Dass die Si-O-Si-Bindung stets gewinkelt ist, lässt sich auch auf Grund ihres teils kovalenten Charakters verständlich machen.

Da bei reiner Ionenbindung zwischen Sauerstoff und einem Element *X* die Grösse des Valenzwinkels nur von dem Radienquotienten $r_X:r_O$ und dem Atomverhältnis $X:O$ abhängt, kann ein solcher Winkel beliebige Werte annehmen. Ist ein Sauerstoffion an nur zwei entgegengesetzt geladene Ionen gebunden, so sollte der X-O-X-Winkel 180° betragen. Auf einen Zusammenhang zwischen Bindungscharakter und Grösse des Si-O-Si-Valenzwinkels wurde bereits von

Tabelle 3. Zusammenhang zwischen Ionenbindungsanteil und Grösse des X-O-X-Valenzwinkels bei den Oxyden der 2. Achterperiode des periodischen Systems der Elemente

| Bindung | % Ionenbindung | Oxyd | X-O-X-Winkel (°) | OX _n -Polyeder | Literatur |
|---------|----------------|--|------------------|----------------------------|-------------------------------|
| Na-O-Na | 64 | Na ₂ O | 70,5, 109,5 | ONa ₃ -Würfel | Zintl & Baumbach (1931) |
| Mg-O-Mg | 55 | MgO | 90 | OMg ₆ -Oktaeder | Hull (1919) |
| Al-O-Al | 45 | α-Al ₂ O ₃ (Korund) | 90, 120, 135 | OAl ₄ -Pyramide | Pauling & Hendricks (1925) |
| | | γ-Al ₂ O ₃ (Spinell) | 90, 125 | OAl ₄ -Pyramide | Strukturbericht I, 350 |
| Si-O-Si | 37 | SiO ₂ { Quarz, Cristobalit, } { Tridymit, Coesit } | 139-155 | OSi ₂ -Dreieck | Siehe Tabelle 1 |
| P-O-P | 30 | P ₄ O ₁₀ (Raumnetz) | 120, 130, 130 | OP ₂ -Dreieck | de Decker (1941) |
| | | P ₄ O ₁₀ (Dampf) | 123,5 | OP ₂ -Dreieck | Hampson & Stosick (1938) |
| | | P ₄ O ₆ (Dampf) | 127,5 | OP ₂ -Dreieck | Hampson & Stosick (1938) |
| S-O-S | 20 | SO ₃ (asbestartig) | 121 | OS ₂ -Dreieck | Westrick & MacGillavry (1954) |
| | | SO ₃ (eisartig) | 114 | OS ₂ -Dreieck | Westrick & MacGillavry (1941) |
| Cl-O-Cl | 9 | Cl ₂ O (Dampf) | 110,8 | OCl ₂ -Dreieck | Dunitz & Hedberg (1950) |

Noll (1956) hingewiesen, welcher den teilweise kovalenten Charakter der Si-O-Bindung dafür verantwortlich machte, dass Tetraederverbände mit Si-O-Si-Winkeln, welche erheblich kleiner als 130° sind, bei den Silikaten bisher nicht beobachtet wurden. Während sich Noll jedoch mit der Frage der unteren Grenze des Wertes des Si-O-Si-Valenzwinkels auseinandersetzt, zeigt die vorliegende Untersuchung, dass der beträchtlich kovalente Anteil der Si-O-Bindung auch eine Begrenzung dieses Valenzwinkels noch oben bedingt. Der Wert für rein kovalente Bindung sollte dagegen entsprechend der teilweisen Hybridisierung der *s*- und *p*-Elektronen zwischen 90° und dem Tetraederwinkel 109,5° liegen. Der tatsächliche Wert eines X-O-X-Winkels wird zwischen diesen Werten für ionogene und kovalente Bindung liegen und davon abhängen, wie stark der Ionenbindungscharakter der betreffenden Bindung ist.

Tabelle 4. Experimentell bestimmte P-O-P- und S-O-S-Winkel in Phosphaten und Sulfaten.

| Substanz | X-O-X-Winkel | Literatur |
|---|--------------|---------------------------------------|
| Na ₅ [P ₃ O ₁₀]I | 122° | Corbridge (1960) |
| Na ₅ [P ₃ O ₁₀]II | 121 | Davies & Corbridge (1958) |
| (NH ₄) ₄ [P ₄ O ₁₂] | 132 | Romers, Ketelaar & MacGillavry (1949) |
| (NaPO ₃) _x Kurroll | 124, 136 | Jost (1961a) |
| (AgPO ₃) _x | 125, 134 | Jost (1961b) |
| (RbPO ₃) _x | 129 | Corbridge (1956) |
| Mittelwert | 127,9° | |
| K ₂ [S ₂ O ₇] | 123° | Barelay, Cox & Lynton (1956) |
| N ₂ O ₅ · 3 SO ₃ | 122 | Eriks & MacGillavry (1954) |
| Mittelwert | 122,5° | |

In Tabelle 3 sind die experimentell bestimmten X-O-X-Valenzwinkel und die nach der Formel

$$I = 16(X_A - X_B) + 3,5(X_A - X_B)^2$$

(Wells, 1950) aus den Elektronegativitäten X_A und X_B berechneten prozentualen Ionenbindungsanteile für die Oxyde der zweiten Achterperiode des periodischen Systems der Elemente miteinander verglichen. Obwohl die Strukturen der Al₂O₃-Modifikationen nur recht ungenau bekannt sind, lässt die Tabelle doch deutlich erkennen, dass die Oxyde mit mehr als 45% Ionenbindungsanteil ungerichtete Bindungen besitzen. Vom Al₂O₃ ab treten gerichtete Bindungen auf, wobei die Grösse des X-O-X-Winkels mit zunehmendem kovalenten Bindungscharakter abnimmt. (Auf den Einfluss der effektiven Ladung der X-Atome bei verschiedenen Wertigkeiten braucht hier nicht näher eingegangen zu werden.)

Dieser Vergleich bestätigt nicht nur, dass gestreckte Si-O-Si-Bindungen nicht zu erwarten sein sollten, sondern steht auch in gutem Einklang mit dem Mittelwert von 140° für den Si-O-Si-Winkel.

Auch der Mittelwert von 127,9° bzw. 122,5° aus

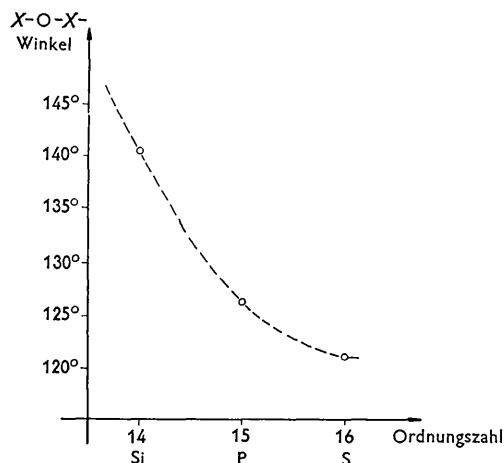


Fig. 5. Die Mittelwerte der X-O-X-Winkel bei Silikaten, Phosphaten und Sulfaten in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Elementes X.

den mit grösserer Genauigkeit bestimmten P–O–P- und S–O–S-Winkeln (Tabelle 4, Fig. 5) ist gut verträglich mit dem Mittelwert von 140° für die Si–O–Si-Winkel.

Treten schon bei den Silikaten keine gestreckten X–O–X-Bindungen auf, so sind sie bei den Phosphaten, Arsenaten, Sulfaten und Chloroxyden noch weniger zu erwarten, da deren X–O-Bindungen noch stärker kovalenten Charakter haben als die Si–O-Bindung.

Die vorliegenden Untersuchungen sagen nichts darüber aus, ob bei hohen Temperaturen nicht vielleicht doch gestreckte Si–O–Si-Bindungen auftreten. Diese Frage könnte durch exakte Strukturbestimmungen unter Verwendung von Heizkameraaufnahmen geklärt werden.

Herrn Prof. Dr. E. Thilo, Berlin, gilt mein Dank für die Bereitstellung der für die Durchführung der Arbeit erforderlichen Mittel und für eine Reihe wertvoller Diskussionen. Herrn Prof. Dr. E. G. Cox, Leeds, danke ich, dass er mir das Manuskript der gemeinsam mit Dr. G. A. Barclay durchgeführten Arbeit vor ihrer Veröffentlichung zur Verfügung stellte, Frau Dr. H. D. Megaw, Cambridge, für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Literatur

- ABRAHAMS, S. C. & GELLER, S. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 437.
- BAILEY, S. W. & TAYLOR, W. H. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 621.
- BARCLAY, G. A., COX, E. G. & LYNTON, H. (1956). *Chem. and Ind.* **17**, 178.
- BARCLAY, G. A. & COX, E. G. (1960). *Z. Kristallogr.* **113**, 23.
- BARTH, T. F. W. (1932a). *Amer. J. Sci.* **23**, 136, 350.
- BARTH, T. F. W. (1932b). *Amer. J. Sci.* **24**, 140, 97.
- CLARINGBULL, G. F. & BANNISTER, F. A. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 42.
- CORBRIDGE, D. E. C. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 308.
- CORRIDGE, D. E. C. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 263.
- DAVIES, D. R. & CORBRIDGE, D. E. C. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 315.
- DECKER, H. C. J. DE (1941). *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **60**, 413.
- DONNAY, G. & BUERGER, M. J. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 379.
- DONNAY, G. & DONNAY, J. D. H. (1953). *Amer. Min.* **38**, 163.
- DOUGLASS, R. M. (1958). *Amer. Min.* **43**, 517.
- DUNITZ, J. D. & HEDBERG, K. (1950). *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 3108.
- ERIKS, K. & MACGILLAVRY, C. H. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 430.
- FERGUSON, R. B., TRAILL, R. J. & TAYLOR, W. H. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 331.
- FISCHER, K. (1960). *Symposium über Silikate ein- und zweiwertiger Kationen*. Berlin: *Silikatechnik* **11**, 396.
- FLEMING, J. E. & LYNTON, H. (1960). *Phys. and Chem. Glasses*, **1**, 148.
- GIBBS, R. E. (1926). *Proc. Roy. Soc. London, A*, **110**, 443.
- GIBBS, R. E. (1927). *Proc. Roy. Soc. London, A*, **113**, 351.
- GRUND, A. & PIZY, M. M. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 837.
- GRUND, A. (1954). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **77**, 775.
- HAMPSON, G. C. & STOSICK, A. J. (1938). *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 1814.
- HEIDE, H. G., BOLL-DORNBERGER, K., THILO, E. & THILO, E. M. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 425.
- HENSHAW, D. E. (1955). *Miner. Mag.* **30**, 585.
- HULL, A. W. (1919). *Strukturbericht*, **1**, 97.
- ITO, T. & WEST, J. (1932). *Z. Kristallogr.* **83**, 1.
- JOHANSSON, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 522.
- JOST, K. H. (1961a). *Acta Cryst.* **14**, 844.
- JOST, K. H. (1961b). *Acta Cryst.* **14**, 779.
- KAMB, W. B. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 15.
- LIEBAU, F. (1961a). *Acta Cryst.* **14**, 399.
- LIEBAU, F. (1961b). *Acta Cryst.* **14**, 389.
- LIEBAU, F. (1961c). *Acta Cryst.* **14**, 395.
- MACHATSCHKI, F. (1936). *Z. Kristallogr.* **94**, 222.
- MACKENZIE, J. D. & WHITE, J. L. (1960). *J. Amer. Ceram. Soc.* **43**, 170.
- NEWHAM, R. E. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 1004.
- NEWHAM, R. E. & MEGAW, H. D. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 303.
- NIUWENKAMP, W. (1935). *Z. Kristallogr.* **92**, 82.
- NIUWENKAMP, W. (1937). *Z. Kristallogr.* **96**, 454.
- NOLL, W. (1956). *Fortschr. Min.* **34**, 63.
- PABST, A. (1943). *Amer. Min.* **28**, 372.
- PABST, A. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 733.
- PAULING, L. (1933). *Z. Kristallogr.* **84**, 442.
- PAULING, L. & HENDRICKS, S. B. (1925). *J. Amer. Chem. Soc.* **47**, 781.
- PEYRONEL, G. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 181.
- ROMERS, G., KETELAAR, J. A. A. & MACGILLAVRY, C. H. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 114.
- RUMANOWA, J. M. & NIKOLAJEWA, T. W. (1959). *Kristallografija*, **4**, 829.
- SEEMANN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 251.
- SMITH, J. V. (1953a). *Acta Cryst.* **6**, 9.
- SMITH, J. V. (1953b). *Acta Cryst.* **6**, 613.
- STEINFINK, H. (1958a). *Acta Cryst.* **11**, 191.
- STEINFINK, H. (1958b). *Acta Cryst.* **11**, 195.
- STEINFINK, H., POST, B. & FANKUCHEN, J. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 420.
- TAKÉUCHI, Y. (1958). *Mineralogical J. Japan*, **2**, 311.
- TAKÉUCHI, Y. & DONNAY, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 465.
- WELLS, A. F. (1950). *Structural Inorganic Chemistry*, 2. ed., p. 37. Oxford: University Press.
- WESTRICK, R. & MACGILLAVRY, C. H. (1941). *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **60**, 794.
- WESTRICK, R. & MACGILLAVRY, C. H. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 764.
- WHITTAKER, E. J. W. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 312.
- WINKLER, H. F. G. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 27.
- WYCKOFF, R. W. G. (1925). *Z. Kristallogr.* **62**, 189.
- WYCKOFF, R. W. G. (1926). *Amer. J. Sci.* **11**, 101.
- ZACHARIASEN, W. H. (1930). *Z. Kristallogr.* **73**, 1.
- ZEMANN-HEDLICK, A. & ZEMANN, J. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 781.
- ZINTL, E. & BAUMBACH, H. H. v. (1931). *Z. anorg. Chem.* **198**, 88.
- ZOLTAI, T. & BUERGER, M. J. (1959). *Z. Kristallogr.* **111**, 129.
- ZUSSMAN, J. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 301.