

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Wien

## **Prehnit — ein neuer Schichtsilikattyp**

Von

**Anton Preisinger**

Mit 4 Textabbildungen

*(Eingegangen am 9. Februar 1965)*

### **Zusammenfassung**

Prehnitkristalle vom Radautal, Harzburg, besitzen die Gitterkonstanten  $a = 4,627 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,490 \text{ \AA}$ ,  $c = 18,48 \text{ \AA}$ , die Raumgruppe  $P2cm - C_{2v}^4$ ,  $Z = 2$  für die Formel  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$ . Es wird gezeigt, daß im Prehnit ein neuer Schichtsilikattyp verwirklicht ist, der einer Viereinfachschicht  $[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]_{\infty}^2$  entspricht. Die Lage der Schicht, senkrecht zur  $c$ -Achse, spiegelt die Spaltbarkeit in dieser Ebene gut wider. Ferner wird ausgeführt, daß in der Struktur des Prehnits vom Radautal die Si/Al-Verteilung einen hohen Ordnungsgrad besitzt.

### **Summary**

Prehnite crystals from Radautal, Harzburg, have the lattice parameters  $a = 4.627 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.490 \text{ \AA}$ ,  $c = 18.48 \text{ \AA}$ , the space group  $P2cm - C_{2v}^4$ ,  $Z = 2$  for the formula  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$ . It is proved that in prehnite a new type of layer silicate is realized, in this case a "Vierer"-single layer  $[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]_{\infty}^2$ . This layer which is perpendicular to the  $c$ -axis reflects the cleavage in this plane. It is shown further that in the prehnite structure from Radautal the Si/Al-distribution has a high degree of order.

### **1. Einleitung**

Die erste nachweisbare Erwähnung des Minerals als eine durchsichtige Chrysolithmasse vom Kap der Guten Hoffnung findet sich nach HINTZE bei SAGE 1777. Als neues Mineral wurde es aber erst von WERNER erkannt und nach dem holländischen Oberst von Prehn, der es vom Kap der Guten Hoffnung mitbrachte, Prehnit benannt. HAÜY stellte bereits 1801 seine pyroelektrische Eigenschaft fest. Die ersten genauen chemischen Analysen stammen von GEHLEN 1811, die zu der Zusammensetzung  $\text{H}_2\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  führten. Da Prehnit bei höherer Temperatur Wasser abgibt, wurde er lange Zeit zu den Zeolithen gezählt. Erst 1868 zeigte RAMMELSBURG, daß es sich um kein zeolithisches Wasser handelt. Das Achsenverhältnis wurde für

die rhombischen Kristalle 1887 von A. BEUTELL mit  $a : b : c = 0,8420 : 1 : 1,1272$  angegeben, die Hemimorphie durch pyroelektrische Messungen von H. TRAUBE 1894 festgestellt. B. GOSSNER und F. MUSSGNUG bestimmten als erste die Gitterkonstanten mit  $a = 4,65 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,52 \text{ \AA}$  und  $c = 18,53 \text{ \AA}$  für  $2[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$ . Die beobachteten Auslöschungen führten zur Raumgruppe  $D_{2h}^7\text{-Pncm}$ . Auf Grund der von H. TRAUBE bestimmten pyroelektrischen Eigenschaft — a-Achse gleich pyroelektrische Achse — schlugen sie die Raumgruppe  $C_{2v}^4\text{-P2cm}$  vor. Die Kristallstruktur des Prehnits wurde von PENG SZE-TZUNG, CHOU KUNG-DU und TANG YOU-CHI 1959 unter Zugrundelegung der Raumgruppe  $\text{Pncm}$  und von S. MALČIĆ und A. PREISINGER 1960 mit der Raumgruppe  $\text{P2cm}$  bestimmt. Die vorliegende Arbeit stellt eine Verfeinerung der Strukturbestimmung von S. MALČIĆ und A. PREISINGER dar.

## 2. Gitterkonstanten und Raumgruppe

Zur Kristallstrukturbestimmung wurden Einkristalle vom Radautal, Harzburg, verwendet, deren pyroelektrisches Verhalten bereits von H. TRAUBE bestimmt wurde. Die chemische Zusammensetzung dieser Kristalle entsprach der Formel  $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  mit einem Eisenoxydgehalt von 0,3%, welcher mit Röntgenfluoreszenz ermittelt wurde. Die von S. MALČIĆ und A. PREISINGER bestimmten Gitterkonstanten betragen  $a = 4,627 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,490 \pm 0,005 \text{ \AA}$  und  $c = 18,48 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . Bei einer Dichte  $\rho = 2,91$  war die Zahl der Formeleinheiten  $Z = 2$ .

Eine systematische Auslöschung war nur an (h0l)-Reflexen mit  $l = 2n + 1$  festzustellen. Für die (0kl)-Reflexe wurden fünf schwache Reflexe beobachtet und vermessen, die einer Gleitspiegelebene (n) widersprechen. Damit war die Raumgruppe mit  $C_{2v}^4\text{-P2cm}$  festgelegt, die auch schon von B. GOSSNER und F. MUSSGNUG 1931 und von E. W. NUFFIELD 1943 angegeben wurde, obwohl letzterer für Kristalle aus Ashcroft, Britisch-Kolumbien, nur (0kl)-Reflexe mit  $k + l = 2n$  findet und die daraus folgende Raumgruppe  $\text{Pncm}$  aus Durchdringungszwillingsbildung ohne optische Diskontinuität erklärt.

## 3. Strukturbestimmung

Die Intensitäten, der mit Ni-gefilterten  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung erhaltenen (h0l)- und (0kl)-Reflexe wurden mit Hilfe der „multiplen Film-methode“ an Weißenberg-Aufnahmen ermittelt. Da die verwendeten

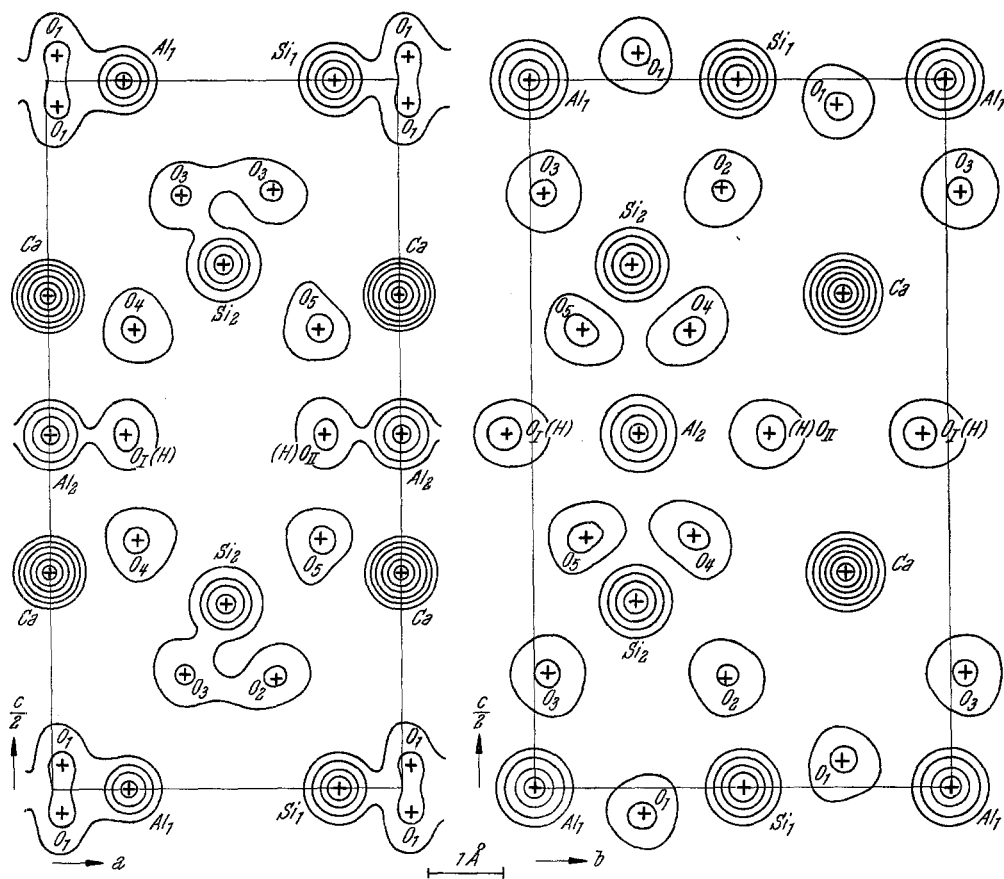


Abb. 1. Absolute Fourier-Projektion parallel [010] und [100]. Höhenschichtlinien von  $4e \cdot \text{\AA}^{-2}$  zu  $4e \cdot \text{\AA}^{-2}$  beginnend mit  $4e \cdot \text{\AA}^{-2}$  sind eingezeichnet.

Kristalle einen Durchmesser von 0,1 mm aufwiesen, wurde keine Absorptionskorrektur vorgenommen. Aus Patterson-Projektionen parallel [010] und [100] und der möglichen Verteilung auf die Punktlagen in der Raumgruppe  $P2_1cm$  wurden die Phasen ermittelt. Die damit gerechneten Fourier-Synthesen parallel [100] und [010] ergaben die Aufteilung auf die folgenden Punktlagen (Tab. 1): Ca in 4d,  $Si_1$  in 2b,  $Si_2$  in 4d,  $Al_1$  in 2a,  $Al_2$  in 2c,  $O_1$ — $O_5$  in 4d und  $O_{IH}$  sowie  $O_{I(H)}$  in 2c.

Mit Hilfe von mehreren Zyklen von ( $F_0$ — $F_c$ )-Synthesen parallel [100] und [010] wurden die aus den Fourier-Synthesen erhaltenen Parameter auf einen R-Wert von 0,07 im Bereich von  $\sin \theta / \lambda = 0,065 \text{\AA}^{-1}$  verbessert. Abb. 1 zeigt die absoluten Fourier-Projektionen

Tabelle 1. Punktlagen der Raumgruppe  $C_{2v}^4-P2cm$ 

4d	x, y, z;	x, $\bar{y}$ , z;	x, y, $\frac{1}{2} - z$ ;	x, $\bar{y}$ , $\frac{1}{2} + z$ .
2c	x, y, $\frac{1}{4}$ ;	x, y, $\frac{3}{4}$ .		
2b	x, $\frac{1}{2}$ , 0;	x, $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ .		
2a	x, 0, 0;	x, 0, $\frac{1}{2}$ .		

Tabelle 2. Parameterwerte und B-Werte

	x	y	z	B
Ca	0,000	0,755	0,1510	0,6
Si <sub>1</sub>	0,822	0,500	0,0000	0,4
Si <sub>2</sub>	0,500	0,250	0,1305	0,4
Al <sub>1</sub>	0,217	0,000	0,0000	0,6
Al <sub>2</sub>	0,008	0,259	0,2500	0,6
O <sub>1</sub>	0,027	0,735	0,018	0,6
O <sub>2</sub>	0,644	0,452	0,076	0,6
O <sub>3</sub>	0,380	0,030	0,080	0,6
O <sub>4</sub>	0,250	0,384	0,177	0,6
O <sub>5</sub>	0,763	0,126	0,177	0,6
O <sub>I</sub> (H)	0,220	0,950	0,250	0,5
O <sub>II</sub> (H)	0,785	0,565	0,250	0,5

parallel [100] und [010]. In Tab. 2 sind die Parameterwerte und isotropen Temperaturfaktoren (B) angeführt. Die mit diesen Werten auf einem Magnettrommelrechner IBM 650 berechneten Strukturformfaktoren  $F_c$  sind den beobachteten Strukturformfaktoren  $F_0$  in Tab. 3 gegenübergestellt. Die darin mit \* bezeichneten  $F_0$ -Werte sind nicht beobachtet. An ihrer Stelle ist der wahrscheinliche Wert eines nicht-beobachteten Reflexes nach W. C. HAMILTON angegeben. Die Strukturformfaktoren  $F_c$  sind ohne Berücksichtigung der H-Atome berechnet. Die Werte der Atomstreufaktoren für  $Ca^{+2}$ ,  $Si^{+2}$ ,  $Al^{+1}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $O^{-1}$  und  $O^{-2}$  wurden den *International Tables* 1962 entnommen. Folgende R-Werte wurden erhalten:

(0kl): für beobachtete Reflexe 0,073, für alle Reflexe 0,109;

(h0l): für beobachtete Reflexe 0,072, für alle Reflexe 0,074.

#### 4. Beschreibung der Struktur

Die Struktur enthält zwei verschieden koordinierte Al-Ionen — ein vierkoordiniertes und ein sechskordiniertes. Das vierkoordinierte Al-Ion ( $Al_1$ ) ist von vier O-Ionen tetraedrisch umgeben und bildet

Tabelle 3. Vergleich der beobachteten Struktur Faktoren ( $F_0$ ) mit den berechneten Struktur Faktoren ( $F_c$ ) der (0kl) und (h0l)

(0kl)	$F_0$	$F_c$	(0kl)	$F_0$	$F_c$	(0kl)	$F_0$	$F_c$
0 0 2	8,4	- 6,6	0 2 7	3,0*	- 1,6	0 4 6	21,3	23,7
0 0 4	14,4	-12,6	0 2 8	41,4	-46,0	0 4 7	3,0*	7,4
0 0 6	67,8	70,5	0 2 9	3,0*	- 1,9	0 4 8	82,6	86,6
0 0 8	77,1	72,3	0 2 10	87,6	84,2	0 4 9	3,0*	- 5,9
0 0 10	42,4	-40,7	0 2 11	3,0*	- 7,9	0 4 10	24,2	-23,9
0 0 12	105,0	93,7	0 2 12	50,5	52,4	0 4 11	3,0*	5,2
0 0 14	39,9	39,3	0 2 13	3,0*	- 3,4	0 4 12	22,0	21,1
0 0 16	48,1	47,2	0 2 14	3,0*	5,9	0 4 13	3,0*	1,1
0 0 18	31,2	-25,9	0 2 15	3,0*	0,5	0 4 14	59,0	60,4
0 0 20	23,1	15,6	0 2 16	25,9	26,2	0 4 15	3,0*	0,5
0 0 22	11,2	8,0	0 2 17	3,0*	0,6	0 4 16	15,0	15,1
0 1 0	3,0*	- 2,5	0 2 18	34,2	36,0	0 4 17	3,0*	3,7
0 1 1	27,8	-31,1	0 2 19	3,0*	- 1,2	0 4 18	16,1	-18,8
0 1 2	3,0*	- 3,3	0 2 20	3,0*	- 1,4	0 5 0	3,0*	4,8
0 1 3	9,1	5,7	0 2 21	3,0*	1,1	0 5 1	3,0*	7,3
0 1 4	8,6	- 7,8	0 2 22	21,8	20,2	0 5 2	3,0*	- 4,2
0 1 5	10,7	- 9,5	0 3 0	3,0*	5,3	0 5 3	22,5	-19,3
0 1 6	3,0*	- 2,5	0 3 1	16,6	-17,4	0 5 4	13,0	-12,0
0 1 7	32,9	37,7	0 3 2	3,0*	3,1	0 5 5	22,5	-24,5
0 1 8	3,0*	0,7	0 3 3	40,4	-42,6	0 5 6	3,0*	- 2,1
0 1 9	30,5	32,4	0 3 4	10,2	8,9	0 5 7	42,2	42,6
0 1 10	3,0*	1,3	0 3 5	39,7	39,9	0 5 8	3,0*	- 7,1
0 1 11	12,8	-13,2	0 3 6	13,0	-10,8	0 5 9	8,5	12,3
0 1 12	3,0*	0,0	0 3 7	81,4	-81,1	0 5 10	3,0*	- 4,4
0 1 13	3,0*	5,5	0 3 8	7,9	4,9	0 5 11	11,6	-15,1
0 1 14	3,0*	- 1,0	0 3 9	28,7	35,6	0 5 12	3,0*	2,8
0 1 15	65,9	66,1	0 3 10	3,0*	2,3	0 5 13	20,1	22,6
0 1 16	3,0*	- 6,2	0 3 11	19,7	24,7	0 5 14	3,0*	3,5
0 1 17	42,9	-40,0	0 3 12	3,0*	3,9	0 5 15	20,1	20,1
0 1 18	3,0*	- 2,9	0 3 13	13,1	-19,9	0 5 16	3,0*	- 4,7
0 1 19	21,0	-17,8	0 3 14	3,0*	4,7	0 6 0	47,4	-45,4
0 1 20	3,0*	0,8	0 3 15	62,6	-58,4	0 6 1	3,0*	8,0
0 1 21	52,6	49,7	0 3 16	3,0*	0,4	0 6 2	38,9	37,3
0 1 22	3,0*	1,9	0 3 17	31,1	31,7	0 6 3	3,0*	- 3,4
0 2 0	35,6	-39,7	0 3 18	3,0*	- 6,7	0 6 4	42,3	41,9
0 2 1	3,0*	4,7	0 4 0	110,9	109,2	0 6 5	3,0*	- 2,1
0 2 2	60,4	59,1	0 4 1	3,0*	- 2,7	0 6 6	3,0*	- 1,6
0 2 3	3,0*	3,3	0 4 2	31,1	31,5	0 6 7	3,0*	- 3,3
0 2 4	76,3	81,5	0 4 3	3,0*	5,6	0 6 8	16,6	-19,9
0 2 5	3,0*	- 1,2	0 4 4	3,0*	- 4,7	0 6 9	3,0*	4,1
0 2 6	54,1	-55,4	0 4 5	3,0*	4,3	0 6 10	51,9	54,4

Tabelle 3 (Fortsetzung)

(h0l)	F <sub>0</sub>	F <sub>c</sub>	(h0l)	F <sub>0</sub>	F <sub>c</sub>	(h0l)	F <sub>0</sub>	F <sub>c</sub>
1 0 0	51,4	55,5	2 0 10	70,0	71,9	3 0 20	18,3	18,3
1 0 2	20,0	26,2	2 0 12	45,8	45,0	4 0 0	92,5	89,6
1 0 4	65,9	65,7	2 0 14	34,0	31,7	4 0 2	40,5	39,0
1 0 6	76,0	74,7	2 0 16	28,7	29,4	4 0 4	26,0	23,3
1 0 8	35,1	38,8	2 0 18	48,6	43,7	4 0 6	55,0	56,6
1 0 10	38,7	39,3	2 0 20	11,9	9,1	4 0 8	51,2	52,2
1 0 12	55,9	56,1	2 0 22	22,9	25,8	4 0 10	46,4	44,5
1 0 14	6,0*	6,4	3 0 0	24,1	23,8	4 0 12	8,2	8,4
1 0 16	34,1	29,3	3 0 2	18,8	14,8	4 0 14	6,0*	5,2
1 0 18	6,0*	8,5	3 0 4	19,5	14,9	4 0 16	16,1	14,8
1 0 20	65,9	61,2	3 0 6	16,5	18,7	5 0 0	54,4	55,0
1 0 22	31,9	29,0	3 0 8	38,6	36,5	5 0 2	14,0	14,9
2 0 0	34,4	37,6	3 0 10	42,3	44,2	5 0 4	37,0	35,0
2 0 2	6,0*	5,6	3 0 12	31,7	33,8	5 0 6	22,5	20,0
2 0 4	78,5	75,5	3 0 14	6,0*	5,5	5 0 8	22,9	17,9
2 0 6	6,0*	7,2	3 0 16	60,3	53,1	5 0 10	20,8	15,3
2 0 8	51,6	55,7	3 0 18	33,3	24,8	5 0 12	57,1	58,1

zusammen mit den Si-O-Tetraedern (Si<sub>1</sub> und Si<sub>2</sub>) eine Schicht, der die Formel  $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]_2^\infty$  entspricht (Abb. 2c). Diese Silikatschicht liegt parallel zur (001)-Fläche, nach welcher der Prehnit am besten spaltbar ist. Die Silikatschichten sind durch Al—OH—Ca-Ketten (Abb. 3), die parallel zur y-Achse verlaufen, zusammengehalten. Das Al-Ion ist hierin sechskoordiniert — vier O-Ionen und zwei OH-Ionen — und das Ca-Ion siebenkoordiniert — fünf O-Ionen und zwei OH-Ionen.

Die Abstände, Winkel und Koordinationen sind in Abb. 4 und Tab. 4 angeführt. Sie wurden mit dem Abstand- und Winkelprogramm von R. SHIONO gerechnet. Die mittlere Abweichung der Einzelabstände beträgt 0,02 Å, die der Winkel 3°. Die Si—O und Al—O-Abstände in den Tetraedern sind mit den bei J. V. SMITH und S. W. BAILEY (1963) angeführten Werten in guter Übereinstimmung (siehe 5.2). Die Tetraederwinkel betragen im Mittel 109,4°, 109,4° und 109,7° (Tab. 4). Der Mittelwert der Winkel zwischen den Tetraedern (T—O—T) von 146,8° stimmt mit dem von F. LIEBAU (1961b) gefundenen gut überein. Im sechskoordinierten Al-Ion ergeben sich mittlere Al—O-Abstände von 1,89 Å und Al—OH-Abstände von 1,96<sub>5</sub> Å; zum Vergleich die Abstände im AlO(OH) (Diaspor): 1,85<sub>5</sub> Å

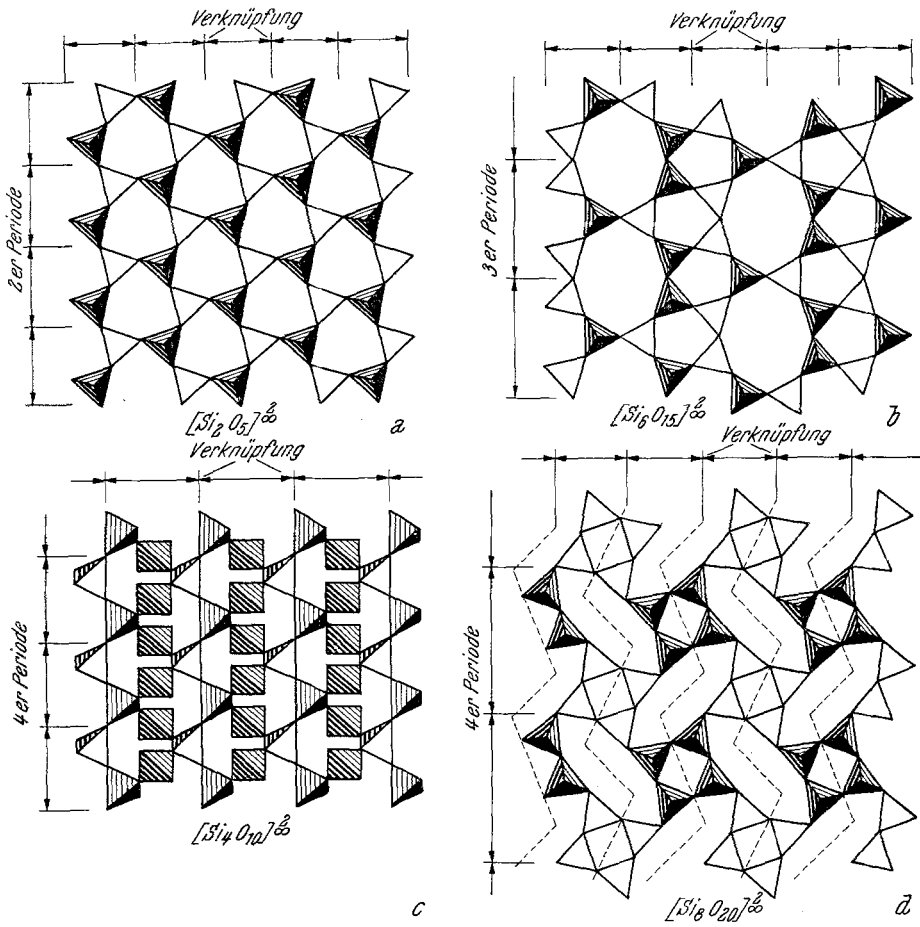


Abb. 2. Idealisierte Einfachschichtsilikate.

- a) Zweiereinfachschicht mit Sechsering —  $[\text{Si}_2\text{O}_5]_2^-$ ,
- b) Dreiereinfachschicht mit Achterring und zwei Fünferingen —  $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]_2^-$ ,
- c) Viereinfachschicht mit Sechsering —  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_2^-$ ,
- d) Viereinfachschicht mit Achterring und Viererring —  $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]_2^-$ .

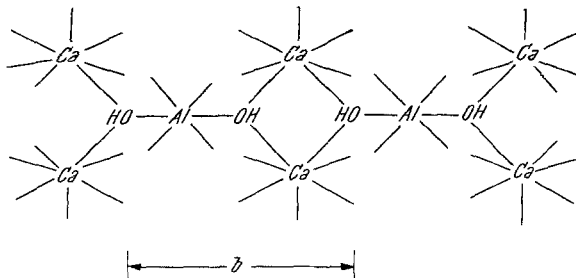


Abb. 3. Al—OH—Ca-Kette. Die Koordination ist durch Striche angezeigt.

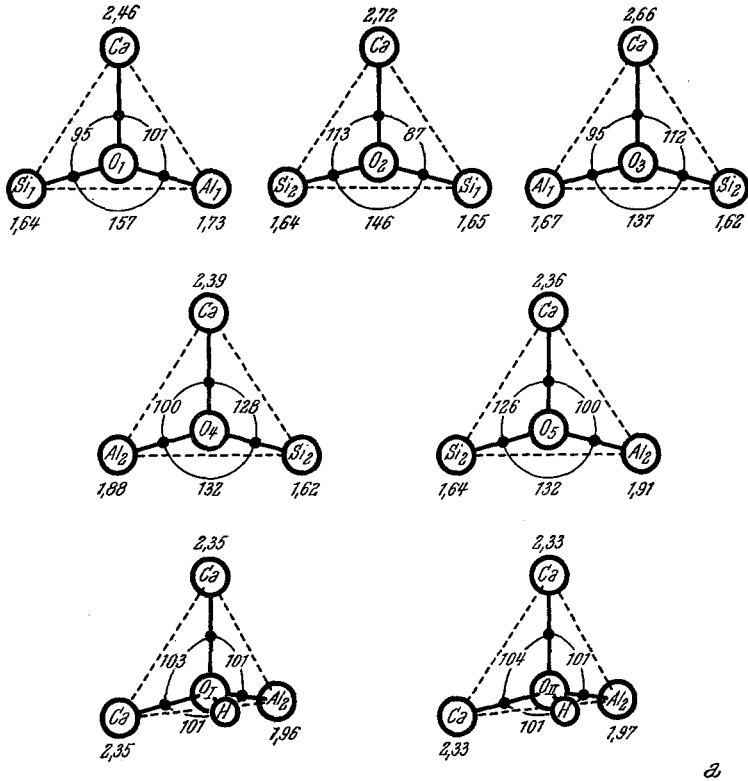
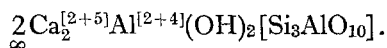


Abb. 4 a. Koordinationspolyeder. Abstände sind in Å und Winkel in ° angegeben.

bzw. 1,98 Å (W. R. BUSING und H. A. LEVY, 1958). Als Mittelwert der Oktaederwinkel resultiert ein Betrag von 90,0°. Das siebenkoordinierte Ca-Ion zeigt mittlere Ca—OH-Abstände von 2,34 Å, der im Ca(OH)<sub>2</sub> gefundene Abstand beträgt 2,37 Å (W. R. BUSING und H. A. LEVY, 1957). Die Ca—O-Abstände liegen zwischen 2,36 Å und 2,72 Å. Im Anorthit besitzt das Ca ebenfalls eine Siebenkoordination mit Abständen von 2,28 Å bis 2,82 Å (H. D. MEGAW, C. J. E. KEMPSTER und E. W. RADOSLOVICH, 1962).

Das Aufbauprinzip des Prehnits läßt sich nach der Schreibweise von F. MACHATSCHKI durch folgende Strukturformel darstellen:





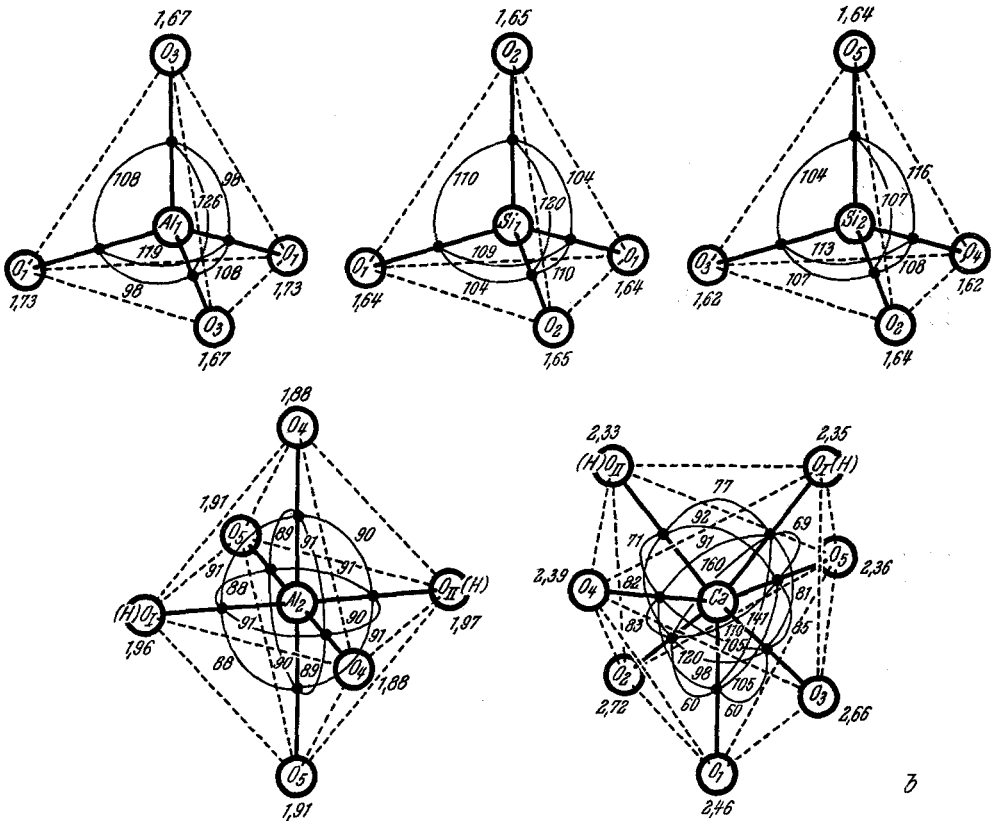


Abb. 4b. Koordinationspolyeder. Abstände sind in Å und Winkel in ° angegeben.

## 5. Diskussion der Struktur

### 5.1. Silikatschichten

Denkt man sich eine Silikatschicht (Tetraederschicht) durch fortgesetztes Aneinanderlegen und Verknüpfen von Tetraederketten entstanden, so erhält man verschiedene Muster von Tetraederschichten, je nach der Größe der Periodizität der Tetraederketten und je nach der Art ihrer Verknüpfung. In Abb. 2 sind vier verschiedene Typen von bisher strukturell bestimmten Einfachschichtsilikaten idealisiert dargestellt. F. LIEBAU (1962) bezeichnet die Einfachschichten nach der kleinsten Periodizität der Tetraederketten. Diese Bezeichnung wird hier beibehalten, doch zur eindeutigen Bezeichnung der Tetraedermuster noch die  $n$ -zähligen Gliedzahlen der Tetraederringe, die bei der Verknüpfung der Tetraederketten entstehen, dazugeschrieben.

Tabelle 4. Abstände in Å und Winkel in °

Ca-O <sub>1</sub>	2,46 <sub>3</sub>	O <sub>1</sub> -Ca-O <sub>2</sub>	59,7	O <sub>2</sub> -Ca-O <sub>4</sub>	82,8	O <sub>3</sub> -Ca-O <sub>II</sub>	157,3
Ca-O <sub>2</sub>	2,72 <sub>1</sub>	O <sub>1</sub> -Ca-O <sub>3</sub>	60,0	O <sub>2</sub> -Ca-O <sub>5</sub>	110,4	O <sub>4</sub> -Ca-O <sub>5</sub>	156,6
Ca-O <sub>3</sub>	2,66 <sub>4</sub>	O <sub>1</sub> -Ca-O <sub>4</sub>	97,9	O <sub>2</sub> -Ca-O <sub>I</sub>	159,5	O <sub>4</sub> -Ca-O <sub>I</sub>	91,2
Ca-O <sub>4</sub>	2,39 <sub>1</sub>	O <sub>1</sub> -Ca-O <sub>5</sub>	105,4	O <sub>2</sub> -Ca-O <sub>II</sub>	82,4	O <sub>4</sub> -Ca-O <sub>II</sub>	70,6
Ca-O <sub>5</sub>	2,36 <sub>3</sub>	O <sub>1</sub> -Ca-O <sub>I</sub>	140,7	O <sub>3</sub> -Ca-O <sub>4</sub>	105,2	O <sub>5</sub> -Ca-O <sub>I</sub>	69,5
Ca-O <sub>I</sub>	2,35 <sub>2</sub>	O <sub>1</sub> -Ca-O <sub>II</sub>	141,7	O <sub>3</sub> -Ca-O <sub>5</sub>	85,3	O <sub>5</sub> -Ca-O <sub>II</sub>	91,6
Ca-O <sub>II</sub>	2,32 <sub>9</sub>	O <sub>2</sub> -Ca-O <sub>3</sub>	119,7	O <sub>3</sub> -Ca-O <sub>I</sub>	80,7	O <sub>I</sub> -Ca-O <sub>II</sub>	77,2
Mittelw. 2,44 <sub>0</sub>							
2 × Si <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	1,63 <sub>6</sub>	O <sub>1</sub> -Si <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> '	109,1	2 × O <sub>1</sub> -Si <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	104,0		
2 × Si <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	1,65 <sub>0</sub>	O <sub>2</sub> -Si <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> '	120,0	2 × O <sub>1</sub> -Si <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	109,7		
Mittelw. 1,64 <sub>3</sub>		Mittelwert: 109,4					
Si <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	1,64 <sub>0</sub>	O <sub>2</sub> -Si <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	106,8	O <sub>3</sub> -Si <sub>2</sub> -O <sub>4</sub>	113,5		
Si <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	1,62 <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> -Si <sub>2</sub> -O <sub>4</sub>	108,0	O <sub>3</sub> -Si <sub>2</sub> -O <sub>5</sub>	104,3		
Si <sub>2</sub> -O <sub>4</sub>	1,61 <sub>8</sub>	O <sub>2</sub> -Si <sub>2</sub> -O <sub>5</sub>	107,5	O <sub>4</sub> -Si <sub>2</sub> -O <sub>5</sub>	116,2		
Si <sub>2</sub> -O <sub>5</sub>	1,63 <sub>8</sub>						
Mittelw. 1,63 <sub>0</sub>		Mittelwert: 109,4					
2 × Al <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	1,73 <sub>2</sub>	O <sub>1</sub> -Al <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> '	118,9	2 × O <sub>1</sub> -Al <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	98,2		
2 × Al <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	1,66 <sub>3</sub>	O <sub>3</sub> -Al <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> '	126,2	2 × O <sub>1</sub> -Al <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	108,5		
Mittelw. 1,70 <sub>0</sub>		Mittelwert: 109,7					
2 × Al <sub>2</sub> -O <sub>4</sub>	1,88 <sub>3</sub>	O <sub>4</sub> -Al <sub>2</sub> -O <sub>4</sub> '	91,5	2 × O <sub>4</sub> -Al <sub>2</sub> -O <sub>II</sub>	90,1	O <sub>I</sub> -Al <sub>2</sub> -O <sub>II</sub>	178,5
2 × Al <sub>2</sub> -O <sub>5</sub>	1,90 <sub>3</sub>	2 × O <sub>4</sub> -Al <sub>2</sub> -O <sub>5</sub>	89,2	O <sub>5</sub> -Al <sub>2</sub> -O <sub>5</sub> '	90,0		
Al <sub>2</sub> -O <sub>I</sub>	1,96 <sub>0</sub>	2 × O <sub>4</sub> -Al <sub>2</sub> -O <sub>5</sub> '	178,8	2 × O <sub>5</sub> -Al <sub>2</sub> -O <sub>I</sub>	88,1		
Al <sub>2</sub> -O <sub>II</sub>	1,97 <sub>2</sub>	2 × O <sub>4</sub> -Al <sub>2</sub> -O <sub>I</sub>	91,0	2 × O <sub>5</sub> -Al <sub>2</sub> -O <sub>II</sub>	90,8		
Mittelw. 1,91 <sub>9</sub>		Mittelwert: 90,0					
O-O-Abstände innerhalb der Tetraeder:							
O <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	2,66 <sub>5</sub>	O <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> '	2,76 <sub>0</sub>	O <sub>2</sub> -O <sub>5</sub>	2,64 <sub>4</sub>		
O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	2,59 <sub>0</sub>	O <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	2,85 <sub>6</sub>	O <sub>3</sub> -O <sub>4</sub>	2,71 <sub>1</sub>		
O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> '	2,68 <sub>3</sub>	O <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	2,62 <sub>0</sub>	O <sub>3</sub> -O <sub>5</sub>	2,57 <sub>6</sub>		
O <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	2,57 <sub>0</sub>	O <sub>2</sub> -O <sub>4</sub>	2,63 <sub>6</sub>	O <sub>4</sub> -O <sub>5</sub>	2,76 <sub>5</sub>		
O-O-Abstände innerhalb des Oktaeders:      Winkel zwischen den Tetraedern:							
O <sub>4</sub> -O <sub>4</sub>	2,69 <sub>8</sub>	O <sub>5</sub> -O <sub>5</sub>	2,69 <sub>8</sub>	Si <sub>I</sub> -O <sub>1</sub> -Al <sub>1</sub>	156,6		
O <sub>4</sub> -O <sub>5</sub>	2,66 <sub>3</sub>	O <sub>5</sub> -O <sub>I</sub>	2,68 <sub>9</sub>	Si <sub>I</sub> -O <sub>2</sub> -Si <sub>2</sub>	146,5		
O <sub>4</sub> -O <sub>I</sub>	2,74 <sub>1</sub>	O <sub>5</sub> -O <sub>II</sub>	2,76 <sub>4</sub>	Al <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> -Si <sub>2</sub>	137,5		
O <sub>4</sub> -O <sub>II</sub>	2,72 <sub>3</sub>						

So stellt Abb. 2a eine Zweiereinfachschicht mit Secherring —  $[\text{Si}_2\text{O}_5]_\infty^2$ , Abb. 2b eine Dreiereinfachschicht mit Achtering und zwei Fünferingen —  $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]_\infty^2$ , Abb. 2c eine Viereinfachschicht mit Secherring —  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_\infty^2$  und Abb. 2d eine Viereinfachschicht mit Achtering und Viererring —  $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]_\infty^2$  dar. Die Zweiereinfachschicht mit Secherring wurde in verschiedenen Symmetrievarianten in folgenden Silikatstrukturen in den letzten Jahren bestimmt:

$\text{Li}_2[\text{Si}_2\text{O}_5]$  (F. LIEBAU, 1961a),  $\beta\text{-Na}_2[\text{Si}_2\text{O}_5]$  (A. GRUND, 1954), Sanbornit (R. M. DOUGLASS, 1958), Petalit (A. ZEMANN-HEDLIK und J. ZEMANN, 1955; F. LIEBAU, 1961), Kaolinit (G. W. BRINDLEY und M. NAKAHIRA, 1958; V. A. DRITS und A. A. KASHAEV, 1960), Dickit (R. E. NEWNHAM, 1961), Antigorit (G. KUNZE, 1959), Chrysotil (E. J. W. WHITTAKER, 1956), Amesit (H. STEINFINK und G. BRUNTON, 1956), Corundophyllit (H. STEINFINK, 1958), Cr-Chlorit (B. E. BROWN und S. W. BAILEY, 1963), Prochlorit (H. STEINFINK, 1961), Muskovit (L. PAULING, 1930; E. W. RADOSLOVICH, 1960; B. B. ZVYAGIN und K. S. MISHCHENKO, 1962), Ferri-Phlogopit (H. STEINFINK, 1962), Biotit (M. FRANZINI und L. SCHIAFFINO, 1963), Ferri-Annit (G. DONNAY, N. MORIMOTO, H. TAKEDA und J. D. H. DONNAY, 1964), Vermiculit (A. M. MATHIESON, 1958), Attapulgit (W. F. BRADLEY, 1940), Sepiolith (K. BRAUNER und A. PREISINGER, 1958), Xanthophyllit (Y. TAKÉUCHI und R. SADAMAGA, 1959).

Die Dreiereinfachschicht mit Achterring und zwei Fünferingen ist im Eudidymit (E. A. POBEDIMSKAYA und N. V. BELOV, 1961) realisiert. Beispiele für die Vierereinfachschicht mit Achterring und Viererring stellen der Apophyllit (W. H. TAYLOR und ST. NÁRAY-SZABÓ, 1931), der Gillespit (A. PABST, 1943) und das Ägyptische Blau (A. PABST, 1959) dar.

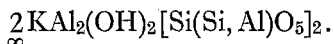
Im Prehnit sind Vierereinfachschichten mit Sechseringen vorhanden, und zwar sind hier geschraubte Viererketten, wie sie bei F. LIEBAU (1962) beschrieben sind, miteinander verknüpft. Dadurch ergibt sich gegenüber den anderen Einfachschichtsilikaten eine unterschiedliche Tetraeder-Verknüpfungszahl. Während bei allen bisher gefundenen Einfachschichtsilikaten immer 3 Ecken eines Tetraeders verknüpft sind, sind im Prehnit die  $\text{Si}_1$ - und  $\text{Al}_1$ -Tetraeder mit allen 4 Ecken, die  $\text{Si}_2$ -Tetraeder jedoch nur mit 2 Ecken verknüpft.

## 5.2. (Si, Al)–O-Abstände und Si/Al-Verteilung

Aus zwölf genau bestimmten Gerüstsilikatstrukturen (Feldspäten) haben J. V. SMITH und S. W. BAILEY (1963) eine lineare Beziehung zwischen den mittleren T–O- [Tetraederkation (Si, Al)–Sauerstoff-] Bindungslängen und dem Al-Prozentgehalt im Tetraeder aufgestellt. Die Endwerte liegen für Si–O bei 1,61 Å und für Al–O bei 1,75 Å. Maximaler Mikroklin, Tief-Albit und Primitiv-Anorthit zeigen einen fast vollständigen Ordnungsgrad in der Al/Si-Verteilung, d. h. die mittleren Bindungsabstände des Si–O-Tetraeders liegen bei 1,61 Å und die mittleren Bindungsabstände der Al–O-Tetraeder bei 1,75 Å.

Im Hoch-Albit und Sanidin ist kein Ordnungsgrad zu beobachten. Der mittlere Bindungsabstand beträgt in beiden Fällen 1,645 Å und entspricht damit einer Al-Konzentration von 25%. Zwischen den Tief- und Hochformen ist die Al-Konzentration in den einzelnen Punktlagen von 25–0% (1,645–1,61 Å) bzw. von 25–100% (1,645–1,75 Å) variabel. Intermediärer Mikroklin mit mittleren T–O-Abständen von 1,700 Å (64% Al), 1,645 Å (25% Al), 1,614 Å (3% Al), 1,611 Å (1% Al) (S. W. BAILEY und W. H. TAYLOR, 1955) und Orthoklas mit 1,652 Å (2 × 30% Al) und 1,633 Å (2 × 17% Al) (J. B. JONES und W. H. TAYLOR, 1961) sind Beispiele hierfür.

Bei den Schichtsilikaten ist ähnliches zu beobachten, nur liegen die Endwerte nach J. V. SMITH und S. W. BAILEY (1963) für Si–O bei 1,62 Å und für Al–O bei 1,77 Å. In Glimmern, Chloriten und im Xanthophyllit zeigen die Punktlagen der Tetraederkationen unterschiedliche Al-Konzentrationen. Im Falle des Xanthophyllits (Y. TAKÉUCHI und R. SADANAGA, 1959), des Ferri-Phlogopits (H. STEINFINK, 1962) und des Ferri-Annits (G. DONNAY, N. MORIMOTO, H. TAKEDA und J. D. H. DONNAY, 1964) liegt kein Ordnungsgrad in der Si/Al-Verteilung vor. In einem 2M<sub>1</sub>-Muskovit (E. W. RADOSLOVICH, 1960) ist eine Punktlage nur mit Si-Ionen besetzt (Si–O = 1,61<sub>2</sub> Å), während die zweite Punktlage eine statistische Verteilung von Si und Al mit 50% Al (T–O = 1,695 Å) aufweist. Diesem 2M<sub>1</sub>-Muskovit kommt demnach folgende Formel zu:



In einem Cr-Chlorit (B. E. BROWN und S. W. BAILEY, 1963) findet sich in der einen Punktlage des Tetraederkations eine höhere Al-Konzentration als in der zweiten (T<sub>1</sub>–O = 1,68<sub>5</sub> Å und T<sub>2</sub>–O = 1,63<sub>6</sub> Å). Ebenso zeigt ein monokliner Prochlorit (H. STEINFINK, 1961) eine unterschiedliche Al-Konzentration (T<sub>1</sub>–O = 1,72<sub>5</sub> Å und T<sub>2</sub>–O = 1,63<sub>5</sub> Å).

Für Inselsilikate werden nach J. V. SMITH und S. W. BAILEY (1963) für die Si–O-Abstände Mittelwerte von 1,63 Å angegeben.

Im Prehnit vom Radautal ergaben die T–O-Abstände folgende Mittelwerte: Si<sub>2</sub>–O = 1,63<sub>0</sub> Å, Si<sub>1</sub>–O = 1,64<sub>3</sub> Å und Al<sub>1</sub>–O = 1,70<sub>0</sub> Å. Da im Prehnit eine Vierereinfachschicht vorliegt, bei der die Si<sub>1</sub>–O-Tetraeder und Al<sub>1</sub>–O-Tetraeder mit allen Tetraederecken innerhalb der Schicht gebunden sind, so scheint es angebracht, für die Si/Al-Verteilung die Abstandsbeziehung der Gerüstsilikate heranzuziehen. Hierbei wäre in der Si<sub>1</sub>-Position eine Al-Konzentration von 25% und

in der  $Al_1$ -Position von 65% zu erwarten. Da die  $Si_2$ -O-Tetraeder nur mit 2 Ecken in der Schicht verankert sind, sollte hier eine Kurve herangezogen werden, die zwischen dem Einzeltetraeder und dem Schichttetraeder liegt. Dies würde für reinen Si—O-Abstand 1,625 Å ergeben, der gefundene Wert für  $Si_2$ -O beträgt 1,630 Å. Diese Al-Verteilung geht auch aus der Höhe der Elektronendichte in den Fourier-Projektionen hervor (Abb. 1). Es zeigt sich somit, daß der Prehnit vom Radautal einen hohen Ordnungsgrad besitzt.

Würde in der  $Si_1$ - und  $Al_1$ -Position eine gleiche Konzentration von Al auftreten, also das Al- und Si-Ion auf diese beiden Punktlagen (2a und 2b) statistisch verteilt sein, so würde die Symmetrie erhöht oder eine höhere Symmetrie infolge Verzwillingung vorgetäuscht werden, d. h. die schwachen (0kl)-Reflexe mit  $k+l=2n+1$  würden verschwinden. Eine solche Beobachtung liegt am Prehnit von Ashcroft (NUFFIELD, 1943) vor. Die Strukturbestimmung des Prehnits von PENG SZE-TZUNG, CHOU KUNG-DU und TANG YOU-CHI ist hierfür leider nicht heranzuziehen, da ihre R-Werte für (h0l) bei 0,275 und für (0kl) bei 0,258 liegen und 13% der schwächeren Reflexe, die auch in der Raumgruppe  $Pn\bar{c}m$  beobachtbar wären, nicht angegeben sind.

## 6. Danksagung

Für die Überlassung der kristallographischen Rechenprogramme für die IBM 650 sei Herrn Prof. Dr. R. SHIONO, Pittsburgh, und für die Ermöglichung der Durchführung der Rechenarbeiten sei dem Mathematischen Institut, Vorstand Prof. Dr. R. INZINGER, Wien, herzlichst gedankt.

### *Nachtrag bei der Korrektur*

Während der Drucklegung dieser Arbeit ist eine Arbeit über die Struktur des Dalyit,  $(K, Na)_2Zr[Si_6O_{15}]$  erschienen (S. G. FLEET, Z. Krist. 121 (1965), 349—368). Diese Struktur enthält Dreiereinfachschichten mit Vierer-, Sechser- und Achterrungen —  $[Si_6O_{15}]_{\infty}^2$ .

### Literatur

- BAILEY, S. W., und W. H. TAYLOR, Acta Cryst. 8 (1955), 621. — BEUTELL, A., N. Jahrb. Min. I (1887), 89. — BRADLEY, W. F., Amer. Min. 25 (1940), 405. — BRAUNER, K., und A. PREISINGER, Tschermaks Min. Petr. Mitt., III. F. 6 (1958), 120. — BRINDLEY, G. W., und M. NAKAHIRA, Min. Mag. 31 (1958), 781. — BROWN, B. E., und S. W. BAILEY, Amer. Min. 48 (1963), 42. — BUSING, W. R., und H. A. LEVY, J. Chem. Phys. 26 (1957), 563. — BUSING, W. R., und H. A. LEVY, Acta Cryst. 71 (1958), 798. — DONNAY, G., N. MORIMOTO, H. TAKEDA und J. D. H. DONNEY, Acta Cryst. 17 (1964), 1369. — DOUGLASS, R. M., Amer. Min. 43 (1958), 517. — DRITS, V. A., und A. A. KASHAEV, Kristallografiya 5 (1960), 224. — FRANZINI, M., und L. SCHIAFFINO, Z. Krist. 119 (1963), 297. — GEHLEN, Schweigg.

Journ. 3 (1811), 171. — GOSSNER, B., und F. MUSSGNUG, Zentralbl. Min. Abt. A (1931), 419. — GRUND, A., Bull. Soc. franç. Minéral. Crist. 77 (1954), 775. — HAMILTON, W. C., Acta Cryst. 8 (1955), 185. — HAÜY, Min. 3 (1801), 167. — HINTZE, C., Handbuch d. Mineralogie, Bd. II. Leipzig 1897. — International Tables for x-ray crystallography, Vol. III (1962), Birmingham, Kynoch, Press. — JONES, J. B., und W. H. TAYLOR, Acta Cryst. 14 (1961), 443. — KUNZE, G., Z. Krist. 111 (1959), 190. — LIEBAU, F., Acta Cryst. 14 (1961a), 389. — LIEBAU, F., Acta Cryst. 14 (1961b), 1103. — LIEBAU, F., Naturw. 49 (1962), 481. — MACHATSCHKI, F., Spezielle Mineralogie, Springer-Verlag, Wien 1953. — MALČIČ, S., und A. PREISINGER, Fortschr. d. Min. 38 (1960), 45. — MATHIESON, A. M., Amer. Min. 43 (1958), 216. — MEGAW, H. D., C. J. E. KEMPSTER und E. W. RADOSLOVICH, Acta Cryst. 15 (1962), 1005. — NUFFIELD, E. W., Univ. Toronto Stud. Geol. Ser. 48 (1943), 49. — NEWNHAM, R. E., Miner. Mag. 32 (1961), 683. — PABST, A., Amer. Min. 28 (1943), 372. — PABST, A., Acta Cryst. 12 (1959), 733. — PAULING, L., Proc. Nat. Acad. Sci. USA 16 (1930), 123. — PENG SZE-TZUNG, CHOU KUNG-DU und TANG YOU-CHI, Acta Chim. Sinica 25 (1959), 56. — POBEDIMSKAYA, E. A., und N. V. BELOV, Doklady AN SSSR 136 (1961). — RADOSLOVICH, E. W., Acta Cryst. 13 (1960), 919. — RAMMELSBERG, Z. Geol. Ges. 20 (1868), 79. — SAGE, Elém. de Min. 1 (1777), 232. — SHIONO, R., Techn. Reports 9 und 16 (1959), Computation and Data Processing Center Univ. Pittsburgh. — SMITH, J. V., und S. W. BAILEY, Acta Cryst. 16 (1963), 801. — STEINFINK, H., Acta Cryst. 11 (1958), 195. — STEINFINK, H., Acta Cryst. 14 (1961), 198. — STEINFINK, H., Amer. Min. 47 (1962), 886. — STEINFINK, H., und G. BRUNTON, Acta Cryst. 9 (1956), 487. — TAKÉUCHI, Y., und R. SADANAGA, Acta Cryst. 12 (1959), 945. — TAYLOR, W. H., und ST. NÁRAY-SZABÓ, Z. Krist. 77 (1931), 146. — TRAUBE, H., N. Jahrb. Min. Blg. 9 (1894), 134. — WERNER, Bergmänn. Journ. 1 (1790), 99. — WHITTAKER, E. J. W., Acta Cryst. 9 (1956), 855. — ZEMANN-HEDLIK, A., und J. ZEMANN, Acta Cryst. 8 (1955), 781. — ZVYAGIN, B. B., und K. S. MISHCHENKO, Kristallografiya 7 (1962), 623.