

Für die weitere Ableitung der kleinsten Elementarzelle und der Symmetrie von geordneten Strukturen werden die Anordnungen der nächst benachbarten Kettenpakete berücksichtigt. In der Abbildung 1 sind die tatsächlichen Verhältnisse einer möglichen Kettenanordnung und eine schematisierte Zeichnung dargestellt. Die gestrichelt gezeichnete Baueinheit ist um $c/2 = 11.35 \text{ \AA}$ angehoben.

In der Abbildung 2 sind die 4 möglichen Grund-Modifikationen mit ihren Symmetrieelementen und ihrer Raumgruppe angegeben. Zur Erfassung aller Fälle müssen diese noch mit den Symmetrieelementen $(2_1, m, b)$ der Kettenpakete untereinander kombiniert werden.

Für geordnete Strukturen von Tobermorit mit kleinster Elementarzelle sind folgende Modifikationen möglich:

Nr.	R. G.	Sym. der Kettenpakete $(2_1, m, b)$	a [\AA]	b [\AA]	c [\AA]	α, β, γ [grad]
1, 2, 3	Pn	$2_1, m, b$	5.6	7.3	22.7	$\beta = 90.4$
4, 5, 6	$P2_1(1)$	$2_1, m, b$	5.6	7.3	22.7	$\gamma = 90$
7	$P1$	2_1	6.7	7.3	22.7	$\alpha \approx \beta \approx 90 \quad \gamma = 123$
8, 9	Ba	m, b	6.7	7.3	22.7	$\gamma = 123$
10	$P2_1/a$	2_1	6.7	7.3	22.7	$\gamma = 123$
11, 12	$P2_1(2)$	m, b	6.7	7.3	22.7	$\gamma = 123$

Eine Unterscheidung zwischen den Modifikationen kann zur Zeit nur durch eine Intensitätsberechnung getroffen werden. Von den einzelnen Modifikationen sind Polytypen mit vervielfachten a - und c -Gitterkonstanten möglich. Bisher konnten an natürlichem oder synthetischem Material die Raumgruppen Pn und $P2_1(2)$ gefunden werden.

Literatur

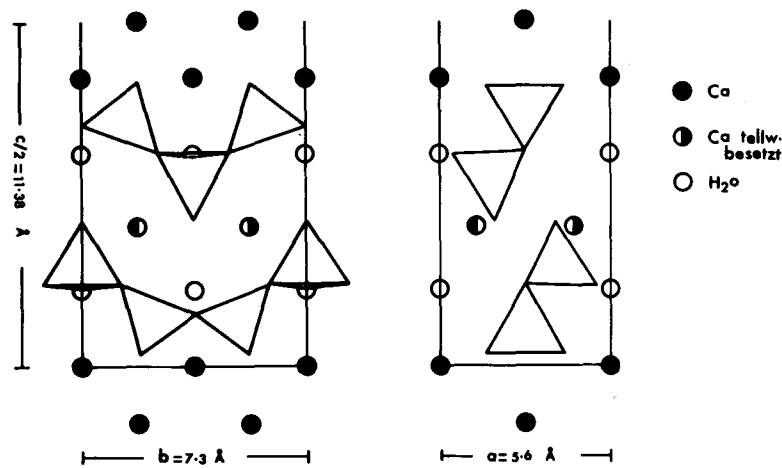
1. E. Eberhard, S. A. Hamid: Vgl. nachstehende Arbeit: Struktur und chemische Variation von 11 \AA -Tobermorit

E. Eberhard und S. A. Hamid (Mineralogisches Institut, Universität Hannover). **Struktur und chemische Variation von 11 \AA -Tobermorit.**

Unter dem Mineralnamen 11 \AA -Tobermorit wird vielfach eine Gruppe von Calciumsilikat-Hydraten mit wechselndem Chemismus und verschiedener Kristallinität zusammengefaßt. Die Röntgenpulverdiagramme dieser Phasen unterscheiden sich in Linienlage und Intensität kaum. Elektronenbeugungsaufnahmen der im allgemeinen sehr kleinen Kristalle zeigen fast immer diffuse „streaks“ parallel zur a^* - und c^* -Achse.

Das Prinzip der Kristallstruktur wurde mit Hilfe eines Einkristalls von Maroldsweisach/Oberpfalz, unter Verwendung von Röntgenmethoden und bei Vernachlässigung der diffusen Reflexe bestimmt.

Die Struktur enthält gut definierte CaO_2 -Doppelschichten mit einem gegenseitigen Abstand von 11,3 Å. Alle Sauerstoffe der Schichten sind gemeinsam mit je zwei Tetraedern von beidseitig der Schicht verlaufenden Si-O-Dreierketten. In der Mitte zwischen den Schichten sind 4 Positionen für weitere Ca-Ionen. Über den festen Ca-Atomen existieren 4 Positionen für H_2O (bzw. OH). In der Abbildung 1 ist das Prinzip der Struktur in zwei Projektionen dargestellt.



Die geometrische Form der Dreierkette erlaubt deren Verschiebung um die Hälfte der Kettenlänge ohne daß sich die Positionen der Sauerstoffe in der Schicht merklich ändern. Das dritte, nicht an die CaO_2 -Schicht gebundene Tetraeder kann zwei verschiedene Stellungen einnehmen. Es ist derart nach rechts oder nach links geneigt, daß eines seiner Sauerstoffe angenähert in eine H_2O -Position zu liegen kommt. Dadurch ist eine Tetraederfläche ungefähr parallel zu den Schichten.

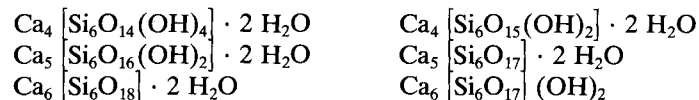
Die Neigung des dritten Tetraeders beeinflußt die Besetzbarkeit sowohl der 4 zusätzlichen Ca-Positionen als auch der H_2O (bzw. OH) Plätze. Im ungünstigsten Fall dürfen die Ca-Positionen überhaupt nicht, im günstigsten Fall können maximal deren 2 besetzt sein. Von den möglichen H_2O -Plätzen werden in allen Fällen 2 durch den Sauerstoff des speziellen Tetraeders blockiert, so daß nur 2 H_2O -Moleküle bzw. OH-Gruppen untergebracht werden können.

Wieker [1] hat 1968 nachgewiesen, daß Tobermorit Einfachdreierketten oder Doppeldreierketten enthalten kann. Die Anordnung der Doppelkette

kann durch eine einfache Verschiebung einer der beiden, zwischen den Schichten liegenden, Einfachdreierketten um $b/2$ konstruiert werden.

Die Gitterkonstanten und das Röntgenpulverdiagramm werden durch die genannten chemischen und strukturellen Unterschiede nur sehr wenig beeinflusst.

Für gut kristallisierten Tobermorit können damit folgende chemischen Formeln für Einfach- und Doppelketten angegeben werden:



Literatur

1. W. Wiek: Z. anorg. allg. Chem. **360**, 307–316 (1968)

E. Eberhard, S. A. Hamid und B. Röttger (Mineralogisches Institut, Universität Hannover). **Strukturverfeinerung und Polytypie von Xonotlit $\text{Ca}_6 \left[\text{Si}_6\text{O}_{17} \right] (\text{OH})_2$** .

Xonotlit ist ein Calciumsilikathydroxid, das in basischen und ultrabasischen Gesteinen vorkommt und in dampfgehärteten Baustoffen als Bindemittel gefunden werden kann. Erste Strukturuntersuchungen wurden von Mamedov und Belov [1] durchgeführt. Sie gaben folgende kristallographische Daten an: $a = 16.5 \text{ \AA}$, $b = 7.33 \text{ \AA}$, $c = 7.03 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$, R. G. $P2/a$, $Z = 2$, $R = 23\%$.

Wie andere Calciumsilikathydrate (Tobermorit, Foshagit, Hillebrandit) zeigt Xonotlit auf Beugungsaufnahmen „streaks“ parallel a^* und c^* für $k = 2n + 1$. Solche „streaks“ sind für Verbindungen mit Einfach- oder Doppeldreierketten charakteristisch, weil jede Kette zwei äquivalente Positionen, die sich um $b/2$ unterscheiden, einnehmen kann. Wie bei Tobermorit [2] kann bei Vernachlässigung dieser „streaks“ eine Subzelle mit $b = b/2$ gewählt werden. Bei statistischer Verteilung der Ketten enthält die Subzelle zwei superponierte Ketten und hat dadurch höhere Symmetrie als die wahre Zelle.

Für die Strukturverfeinerung wurde ein natürlicher Kristall aus Heguri, Japan [3] verwendet.

An der Subzelle wurden folgende kristallographische Daten ermittelt: $a = 17.03 \text{ \AA}$, $b = 3.678 \text{ \AA}$, $c = 7.003 \text{ \AA}$, $\beta = 90.32^\circ$, R. G. $C2/m$, $D_x = 2.7 \text{ g/cm}^3$, $Z = 1$

Die Verfeinerung erfolgte mit Hilfe des Programmsystems SHELX. Für die superponierte Struktur konnte ein R -Faktor von 3.9% erreicht werden. Nach Rücknahme der Superpositionen und Verdoppelung der b -Gitterkonstanten konnte das Strukturmodell von Mamedov und Belov [1] und die Raumgruppe $P2/a$ bestätigt werden.