

Tabelle 7. Wasserstoffbrücken und Kationkoordination im Caesiumsalz

Auf die Angabe von Winkeln wird hier verzichtet; dafür sind auch bei den Cs-O-Abständen die Punktlagenbeziehungen aufgeführt, um die Wiederholung durch Symmetrie zu beschreiben. Standardabweichungen 0,05–0,010 Å.

(a) Wasserstoffbrücken

D	A	A in Lage			D...A
O(1)	O	-y,	x,	-z	3,118 Å
		-y,	-x,	-z	3,118
		-1+y,	x,	-z	3,118
O(2)	O	-1+y,	-x,	-z	3,118
		-½-x,	½-y,	-½-z	2,701
		-½-x,	-½+y,	-½-z	2,701
N	O(2)	0,	-x,	-z	3,088

(b) Kationkoordination

O	O in Lage			Cs-O
O	x,	-y,	z	3,053 Å
O	-x,	-y,	z	3,053
O	½+x,	-½+y,	-½-z	3,313
	-½-x,	-½+y,	-½-z	3,313
O(1)	0,	-½,	-½-z	3,079
O(2)	x,	0,	z	3,216
	-x,	0,	z	3,216

Das Caesiumion wird von sieben Sauerstoffatomen in Abständen von 3,053 bis 3,313 Å umgeben (Tabelle 7; keine weiteren Cs-O-Abstände unter 3,848 Å). Sechs der sieben Sauerstoffatome bilden ein stark verzerrtes trigonales Prisma mit dem Caesiumion auf horizontaler Spiegelebene und in der Nähe einer Kantenmitte. Das siebente Sauerstoffatom, O(1), liegt

ausserhalb des Prismas in der Ebene einer Prismenfläche und in derselben Spiegelebene wie das Caesiumion. Ein solcher Koordinationspolyeder ist mit vier benachbarten ecken- und kantenverknüpft.

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr E. Steger und Herrn Dr K. Lunkwitz von der Technischen Universität Dresden sehr herzlich für Substanzproben und wertvolle Diskussionen. Ihr Dank gilt ferner Frau I. S. Brand für Photoarbeiten, Herrn Dipl.-Ing. D. Nockenberger für die Änderung einiger Rechenprogramme, dem Rechenzentrum der Technischen Universität Braunschweig und dem Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt für Rechenzeit sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk für Leihgaben und Sachmittel.

Literatur

- BERKING, B. & MOOTZ, D. (1970). Amer. Cryst. Assoc. Winter Meeting, New Orleans, Louisiana; Abstract N5, p. 75.
 LUNKWITZ, K. & STEGER, E. (1968). *Z. anorg. allg. Chem.* **358**, 111.
 MIGCHELSEN, T., OLTHOF, R. & VOS, A. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 603.
 MOOTZ, D. & BERKING, B. (1970). *Angew. Chem.* **82**, 85.
 OLTHOF, R., MIGCHELSEN, T. & VOS, A. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 596.
 STEGER, E. (1969). Privatmitteilung.
 STEGER, E. & LUNKWITZ, K. (1969). *J. Mol. Struct.* **3**, 67.

Acta Cryst. (1971). B27, 747

Die Kristallstruktur von Tricalciummonosilikatdichlorid (Ca₂SiO₄.CaCl₂)

VON REINHARD CZAYA UND GERTRUD BISSERT

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Kiel, 23 Kiel, Deutschland

(Eingegangen am 27. April 1970)

Ca₂SiO₄.CaCl₂, prepared by flux-melting of Ca₂SiO₄ in CaCl₂.2H₂O, crystallizes in the monoclinic system with four formula units in a cell having the dimensions $a=9.782 \pm 0.012$, $b=6.738 \pm 0.006$, $c=10.799 \pm 0.014$ Å, $\beta=106.01 \pm 0.09^\circ$. The space group is $P2_1/c$ (C_{2h}^2). The density is 2.70 g.cm^{-3} (calculated: 2.75 g.cm^{-3}). The structure was determined by Patterson function, symbolic addition procedure, and electron density and difference syntheses in two and three dimensions. The structure is an approximately cubic close-packed arrangement of Cl⁻ and SiO₄⁴⁻ ions. The Ca²⁺ ions occupy octahedral sites in such a way that a distorted structure of the NaCl-type results, the substance being best represented by the formula Ca₃(SiO₄)Cl₂.

Einleitung

Bei Versuchen zur Synthese der Kristallphasen Ca₃SiO₅ und Ca₂SiO₄ aus Calciumchloridschmelzen wurden grössere Kristalle (bis zu 20 mm Kantenlänge) der Zusammensetzung Ca₂SiO₄.CaCl₂ erhalten. (Czaya, 1970). Der ungewöhnliche Chemismus der Verbindung veranlasste ihre Strukturbestimmung.

Experimentelles

Gitterkonstanten und Raumgruppe wurden aus Weissenbergaufnahmen ermittelt.

Nach der Verfeinerung der Zellparameter aus Guinierdaten ergaben sich für

$$a_0 = 9,782 \pm 0,012 \text{ \AA}$$

$$b_0 = 6,738 \pm 0,006$$

$$c_0 = 10,799 \pm 0,014$$

$$\beta = 106,01 \pm 0,09^\circ$$

Die Raumgruppe ist $P2_1/c$ (C_{2h}^5).

Mit der experimentellen Dichte von $2,70 \text{ g.cm}^{-3}$ folgten vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Die Gitterkonstanten der Verbindung $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCl}_2$ stehen in Beziehung zu denen von CaCl_2 (van Bever & Nieuwenkamp, 1935), $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ (Midgley, 1952) und $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ (Yannaquis, 1955), was aus Tabelle 1 zu entnehmen ist.

Zum Sammeln der Intensitäten wurde eine Einkristallkugel von $ca. 200\mu$ Durchmesser geschliffen. Für die benutzte Mo-Strahlung konnte bei dieser Kristallgröße die Absorptionskorrektur der Intensitäten unterbleiben. Zweidimensionale und dreidimensionale Daten wurden aus Weissenbergaufnahmen photometrisch (Schnellphotometer II, Jenoptik) bestimmt. Die Lösung der Struktur mittels der Projektionen gelang nicht.

Die Auswertung der dreidimensionalen Daten (2389 unabhängige Reflexe $h0l$ bis $h3l$, das sind $ca. 90\%$ der

im registrierten Ausschnitt des reziproken Raumes enthaltenen Maxima) mit Pattersonmethoden und Symbolic Sign Procedure führte zu einem Strukturvorschlag, der in mehreren least squares-Verfeinerungszyklen mit isotropen Temperaturfaktoren zu $R=0,11$ konvergierte. Bei der Verfeinerung wurden die grössten Strukturamplituden (192, in der Tabelle 2 durch \cdot markiert) nicht berücksichtigt, weil sie durch Extinktion systematisch geschwächt waren und keine diesbezügliche Korrektur durchgeführt worden war.

Die endgültigen Atomparameter und isotropen Temperaturfaktoren mit ihren standard deviations sind in Tabelle 3 angegeben.

Diskussion der Struktur

Die Struktur kann formal als NaCl-Typ aufgefasst werden (siehe Fig. 1 und 2), wenn man Cl^- und $[\text{SiO}_4]^{4-}$ als gleichwertige Koordinationspartner des Ca^{2+} betrachtet und die Formel dementsprechend $\text{Ca}_3[\text{SiO}_4]\text{Cl}_2$ schreibt.

In dieser Betrachtungsweise ist jedes Ca^{2+} von 6 Anionen (Cl^- und $[\text{SiO}_4]^{4-}$), jedes dieser Anionen von

Tabelle 1. Gitterkonstanten und deren Beziehungen von $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCl}_2$, CaCl_2 , $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ und $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$

	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCl}_2$	CaCl_2	$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	$\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$
Gitterkonstanten	$a_1 = 9,782 \text{ \AA}$ $b_1 = 6,738$ $c_1 = 10,799$ $\beta = 106,01^\circ$	$c_2 = 4,20 \text{ \AA}$ $b_2 = 6,43$ $a_2 = 6,24$	$a_3 = 5,514 \text{ \AA}$ $b_3 = 6,757$ $c_3 = 11,197$ $\beta = 123,98^\circ$	$a_4 = 5,083 \text{ \AA}$ $b_4 = 6,773$ $c_4 = 11,232$
Raumgruppe	$P2_1/c$	$Pnmm$	$P2_1/c$	$Pmcn$
Gitterkonstantenbeziehungen	$a_1 \sim c_2 + a_3$; $b_1 \sim b_2 \sim b_3 \sim b_4$;	$c_1 \sim c_3 \sim c_4$;		

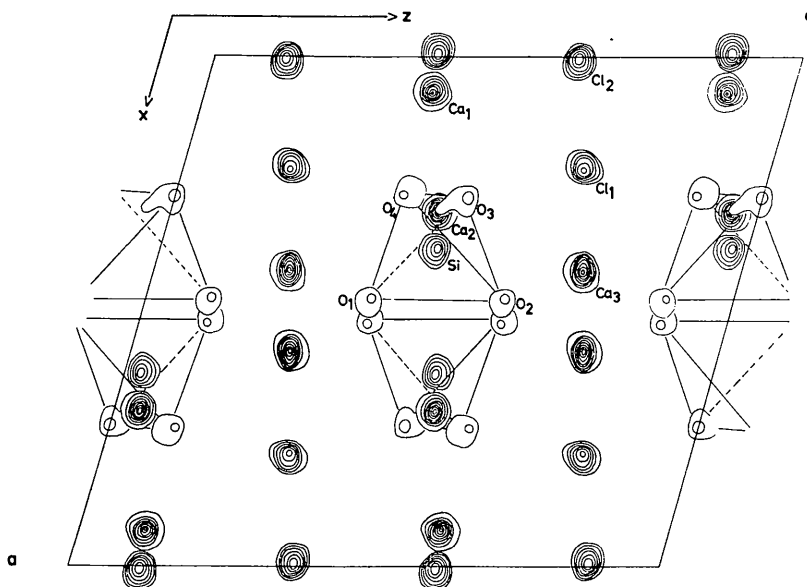
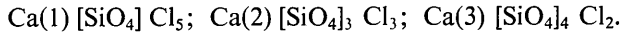


Fig 1. Projektion der dreidimensionalen Elektronendichteverteilung von $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCl}_2$. Linien gleicher Elektronendichte sind in willkürlichen, aber gleichen Intervallen eingetragen.

6 Kationen (Ca²⁺) umgeben, so dass man 3 Anionenpolyeder in Form verzerrter Oktaeder unterscheiden kann, nämlich



Unter Beachtung der Tabelle 4 zeigt es sich, dass die drei unterschiedenen Anionenpolyeder wohl den prinzipiellen Aufbau der Struktur als NaCl-Typ, nicht aber die tatsächlichen Bindungsverhältnisse wiedergeben.

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden

Mit - versehene Strukturamplituden blieben bei der Parameterverfeinerung unberücksichtigt.

Table with 48 columns (H, K, L, FO, FC, H, K, L, FO, FC, H, K, L, FO, FC, H, K, L, FO, FC, H, K, L, FO, FC, H, K, L, FO, FC, H, K, L, FO, FC, H, K, L, FO, FC) and multiple rows of numerical data representing structural amplitudes.

Dem Bild einer verzerrten NaCl-Struktur entsprechend liegen Ca-, Cl- und Si-Atome in drei zueinander senkrecht stehenden Schichtsystemen.

Schichtsystem 1 verläuft parallel (100) und besteht aus Ca_2Cl_2 - und CaSiO_4 -Schichten.

Während innerhalb der Ca_2Cl_2 -Schicht die Ca-Cl-Bindungslängen merklich von denen des CaCl_2 abweichen, sind Ca-O- und Si-O-Abstände innerhalb der Silikatschicht mit denen der Strukturen von $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ und $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ durchaus vergleichbar. Das SiO_4 -Tetraeder der Schicht ist nahezu unverzerrt. Dies

steht im Gegensatz zu Ergebnissen von Smith, Majumdar & Ordway (1965) bezüglich des $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, entspricht jedoch den Verhältnissen, wie sie bei anderen Orthosilikaten vorliegen. Die von einem der Autoren (Czaya, 1970) durchgeführte Verfeinerung der Struktur von $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ zeigte, dass die Verzerrung des SiO_4 -Tetraeders, wie sie von Smith *et al.* festgestellt wurde, nicht vorliegt.

System 2 stellt eine Folge von Schichten in $y = \frac{1}{4}$ und $y = \frac{3}{4}$ parallel (010) der Zusammensetzung $(\text{Ca}_3[\text{SiO}_4]\text{Cl}_2)_n$ dar (Fig. 3), wobei jedoch Ca(3) merklich ausserhalb der Schichten liegt. Das System 3 sind

Tabelle 3. Atomlagen in Gittereinheiten und isotrope Temperaturfaktoren von $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCl}_2$ mit Standardabweichungen in Klammern

	x	y	z	B
Ca(1)	0,0717 (1)	0,2788 (5)	0,3881 (1)	0,397 (14) Å ²
Ca(2)	0,3040 (1)	0,7576 (5)	0,4549 (1)	0,339 (13)
Ca(3)	0,4205 (1)	0,4587 (5)	0,7285 (1)	0,246 (12)
Cl(1)	0,2166 (2)	0,8250 (7)	0,6825 (1)	0,468 (18)
Cl(2)	0,0084 (2)	0,2943 (7)	0,6243 (2)	0,585 (20)
Si	0,3794 (2)	0,2510 (7)	0,4703 (2)	0,146 (20)
O(1)	0,4832 (5)	0,3035 (17)	0,3805 (4)	0,235 (46)
O(2)	0,4840 (5)	0,1836 (18)	0,6080 (4)	0,280 (49)
O(3)	0,2781 (5)	0,4292 (17)	0,4950 (4)	0,371 (52)
O(4)	0,2669 (5)	0,0824 (17)	0,3938 (4)	0,432 (56)

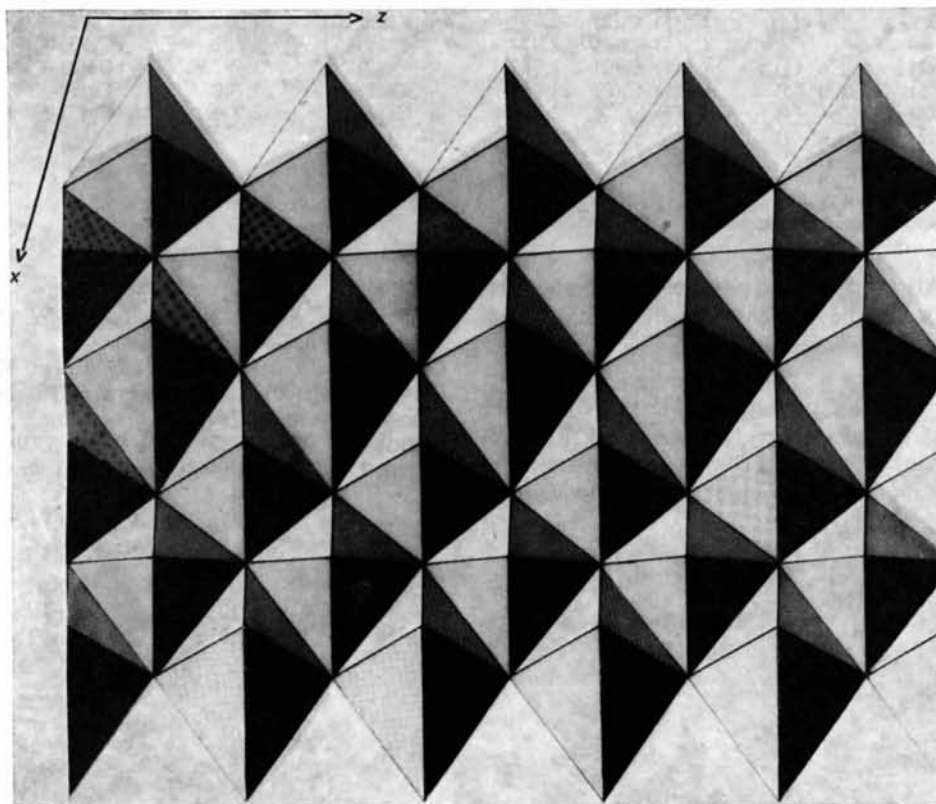


Fig. 2. Anionenpolyeder entsprechend $\text{Ca}_3[\text{SiO}_4]\text{Cl}_2$.

