

Literatur

- AMBERGER, E. & RAUH, P. A. (1972). *J. Cryst. Growth*, **16**, 259–264.
- BURMESTER, R. A. & GREENE, P. E. (1967). *Trans. Met. Soc. AIME*, **239**, (3), 408–413.
- DECKER, B. F. & KASPER, J. S. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 503–506.
- ELLIS, G. H. (1953). In HOUBEN-WEYL: *Methoden der organischen Chemie*, Bd. 2, *Analytische Methoden*, 4. Aufl. S. 208–209. Stuttgart: G. Thieme Verlag.
- GRUBER, B. A. (1966). US-Patent Nr. 3.260.571.
- KOSSOBUTZKI, K. H. (1973). Dissertation, Universität Bonn, BRD.
- LORENZ, N. VON, NEUBAUER, H., LÜCKE, F. & SPENGLER, W. (1953). In FRESENIUS-JANDER: *Handbuch der analytischen Chemie*, Teil III, *Quantitative Analyse*, V. Hauptgruppe, S. 33–35. Berlin: Springer Verlag.
- MATKOVICH, V. I. (1961a). *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 1804–1806.
- MATKOVICH, V. I. (1961b). *Acta Cryst.* **14**, 93–94.
- MATKOVICH, V. I. & GIESE, R. (1965). *U.S. Govt. Res. Develop. Rep.* **40**, (3), 92–93.
- PENG NIEN CHAO & CHIN'CHI MO (1963). *K'o Hsueh T'ung Pao*; cit.: *Chem. Abs.* **60**, 10198c (1964).
- SPINAR, L. H. & WANG, C. C. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1048–1049.
- ZHDANOV, G. S. & SEVAST'YANOV, G. N. (1941). *C. R. Acad. Sci. URSS*, **32**, 432–433.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 2553

Die Kristallstruktur des Silbersulfidorthosilicates, $\text{Ag}_8\text{S}_2\text{SiO}_4$

VON E. SCHULTZE-RHONHOF*

Chemisches Institut der Universität Bonn, 53 Bonn, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 10. April 1974; angenommen am 18. Juni 1974)

The crystal structure of $\text{Ag}_8\text{S}_2\text{SiO}_4$ has been determined by Patterson and Fourier syntheses and least-squares refinement (final R value: 5.1%). Three-dimensional intensity data were obtained with an automatic single-crystal diffractometer. The compound is tetragonal, space group $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19}) with four formula units per unit cell; $a = 7.005$ (5), $c = 17.75$ (3) Å. The silver sublattice of $\text{Ag}_8\text{S}_2\text{SiO}_4$ may be described as a distorted and expanded superlattice of the structure of metallic silver. The octahedral holes of this packing are partially occupied, in an ordered way, by sulphur atoms or silicate groups. The structure contains two rather short silver-sulphur bonds of 2.17 (9) Å.

Einleitung

Bei der Darstellung des Tetraargentotellurperchlorates (Schultze-Rhonhof, 1972) auf Wasserglasgelen nach Schultze-Rhonhof & Bergerhoff (1966) entstanden in einigen wenigen Ansätzen schwarze, tetragonal-bipyramidale Kristalle, die wir zunächst für ein weiteres Argentotellurperchlorat hielten. Unerwarteterweise fand sich aber bei der Analyse unter der Mikrosonde weder Tellur noch Chlor, dafür aber Schwefel und Silicium. Offenbar ist im Laufe der Zeit (ca. drei Jahre) Schwefelwasserstoff aus der Laborluft in diese Ansätze eingedrungen. Nach dem quantitativen Ergebnis der Mikrosondonanalyse (Vergleichssubstanzen: AgCl , Ag_2SO_4 , Sodalith, Ag_2Te) muss diesen Kristallen die Summenformel $\text{Ag}_8\text{S}_2\text{SiO}_4$ zugeschrieben werden.

Experimentelles

Aus den systematischen Auslöschungen (Reflex nur vorhanden, wenn hkl : $h+k+l=2n$; $hk0$: $h,k=2n$; hhl : $2h+l=4n$) ergibt sich die tetragonale Raumgruppe

$I4_1/amd$ (D_{4h}^{19}). Aus Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen (Mo $K\alpha$ -Strahlung) wurden die Gitterkonstanten $a = 7,005$ (5); $c = 17,75$ (3) Å bestimmt. Aus der Dichte $D_o = 7,3$ g cm^{-3} (bestimmt durch Wiegen und Ausmessen des Kristalles) ergibt sich, dass die Elementarzelle 4 Formeleinheiten $\text{Ag}_8\text{S}_2\text{SiO}_4$ enthält. (Mit $M = 1019,16$ und $n = 4$ errechnet sich die Röntgendichte $D_x = 7,77$ (3) g cm^{-3} .)

Für die Kristallstrukturbestimmung wurden die Intensitäten von 261 unabhängigen Reflexen bis zu einem Winkel $\theta = 32^\circ$ (entspr. $\sin^2 \theta / \lambda^2 = 0,55$) mit monochromatischer Mo $K\alpha$ -Strahlung auf dem automatischen Zählrohrdiffraktometer PAILRED (Weissenberggeometrie, vgl. Schultze-Rhonhof, 1973) an einem tetragonal-bipyramidalen Kristall von 0,5 mm Länge und 0,18 mm grösstem Durchmesser vermessen (ω -scan; $\omega/2 = 1,5^\circ$, Winkelgeschwindigkeit $\frac{1}{2}^\circ \text{Min}^{-1}$ Untergrund auf jeder Seite 60 s gemessen.) Die Qualität eines Messwertes wurde nach seiner Standardabweichung Q_M , berechnet aus den Zählraten im Reflex A_R und im Untergrund A_U sowie dem Messzeiten im Reflex T_R und im Untergrund T_U nach der Gleichung

$$Q_M = (A_R/T_R^2 + A_U/T_U^2)^{1/2}$$

(Friedländer & Kennedy, 1962), beurteilt. Unmessbar

* Gegenwärtige Anschrift: D53 Bonn 1, Amsterdamer Str. 15, Bundesrepublik Deutschland

schwachen Reflexen wurde willkürlich ein Messwert in der Grösse der halben Standardabweichung zugeordnet.

Gerechnet wurde auf einer IBM 7090 mit der Programmkette BN-X-64 (Schultze-Rhonhof, 1966), die alle notwendigen Programme enthält. Für die vorliegende Arbeit wurden folgende Teilprogramme benutzt: *BN-ST1* (berechnet Intensitäten aus Messwerten, Standardabweichungen, LP-Faktor, Winkel als Eingabe für nachfolgende Programme); *BN-ABS* [Absorptionsprogramm, eine für *BN-X-64* umgeschriebene Fassung des Programmes *ORABS* von Wehe, Busing & Levy (1962)]; *BN-ST2* (u.a. Wilson-Statistik), *BN-FSY* [Fourier-, Patterson-, Differenzfouriersynthesen, vgl. Cruickshank, Schultze-Rhonhof & Sime (1972)]; *BN-LSQ* [Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate, für *BN-X-64* umgeschriebene und erweiterte Fassung des gleichnamigen Programmes von Scheringer (1962)]. Wegen des hohen Silbergehaltes der Verbindung musste für Absorption korrigiert werden [$\mu = 176,0 \text{ cm}^{-1}$ (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962)]. Die Atomformfaktoren zur Strukturfaktorberechnung wurden nach der Näherungsgleichung von Vand, Eiland & Pepinsky (1957) in der von Forsyth & Wells (1959) angegebenen Form aus den in der letzteren Arbeit zusammengestellten Konstanten berechnet.

Verfeinert wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate (Gewichtssetzung: $w = 1/(|F_o| - |F_c|)^2$, gegen Ende der Verfeinerung auch $w = 1$); von Zeit zu Zeit wurden zur Kontrolle Differenzfouriersynthesen berechnet.

In dieser Arbeit ist zur Beschreibung der Struktur die zweite Aufstellung nach S. 246 der *International Tables for X-ray Crystallography* (1969) gewählt, die den Ursprung in das Zentrum legt.

In der Pattersonsynthese fällt die regelmässige Verteilung der Maxima in

$$u, v, w = 0, \quad 0, \quad m/8; \\ 0, \quad \frac{1}{2}, \quad m/8; \\ \frac{1}{2}, \quad 0, \quad m/8; \\ \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2}, \quad m/8 \text{ mit } m = 0, 2, 4, 6$$

und

$$\pm \frac{1}{4}, \quad \pm \frac{1}{4}, \quad n/8 \text{ mit } n = 1, 3, 5, 7$$

auf. Zusammen mit der Tatsache, dass die Reflexe, für die $h = 2n, k = 2n, l = 4n$; und $h/2 + k/2 + l/4 = 2n$ gilt, im allgemeinen besonders stark sind, deutet das darauf hin, dass die stark streuenden Silberatome annähernd auf die Ecken und Raummitten einer Unterzelle der Abmessungen $a/2$ und $c/4$ verteilt sind. Eine solche Verteilung lässt sich in der Raumgruppe D_{4h}^{19} im Prinzip durch zwei verschiedene Kombinationen vorhandener Punktlagen verwirklichen. Eine dieser Kombinationen enthält aber die beiden vierzähligen Punktlagen der Raumgruppe, von denen eine dem Silicium vorbehalten werden muss. Daraus ergibt sich, dass das Silber die Punktlagen $16(g): x, \frac{1}{4} + x, \frac{7}{8}$ mit $x \approx \frac{1}{4}$ und zweimal $8(e): 0, \frac{1}{4}, z$ mit $z_1 \approx 0$ und $z_2 \approx \frac{1}{4}$ besetzt.

Für die vier Siliciumatome im Silicat kommen nur die beiden vierzähligen Punktlagen $4(a)$ und $4(b)$ infrage. Beide sind zunächst gleichwertig; mit der Wahl der einen von ihnen wird aber über den Ursprung der Zelle verfügt. In dieser Arbeit wird die Struktur mit Si in $4(b): 0, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}$ beschrieben.

Die tetraedrische Gestalt des Silications lässt sich nur mit der Punktlage $16(h): 0, x, z$ vereinbaren, in der zwei der sechs Tetraederkanten parallel zu den a - und b -Achsen der Elementarzelle liegen. Ein idealisiertes Tetraeder um $0, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}$ mit einem Si-O-Abstand von $1,61 \text{ \AA}$ kann die Parameter $0; 0,063; 0,323$ oder $0; 0,063; 0,427$ haben. Der erste Parametersatz ist wahrscheinlicher und wurde daher der Verfeinerung zugrunde gelegt, da der zweite auf O-O-Gruppen, also auf ein Peroxosilicat, führt.

Von den drei achtzähligen Punktlagen, die für den Schwefel infrage kämen, scheiden $8(c)$ und $8(d)$ aus, da sich dann Ag-S-Abstände von nur $1,75 \text{ \AA}$ ergäben. Dagegen liegt ein Schwefelatom, hinreichend von seinen Nachbarn entfernt, in $8(e): 0, \frac{1}{4}, z$ mit $z_5 \approx \frac{1}{8}$ inmitten eines Oktaeders aus sechs Silberatomen.

Mit den Parametern der Tabelle 1 ergibt sich $R = 5,11\%$ ($R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$). Die beobachteten und berechneten Strukturamplituden sind in Tabelle 2 widergegeben.

Tabelle 1. *Atomkoordinaten im* $\text{Ag}_8\text{S}_2\text{SiO}_4$

(In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle.)

	Punkt- lage	Punkt- sym- metrie	x	y	z	$B (\text{\AA}^2)$
Ag(1)	16(g)	2	0,219 (2)	0,469 (2)	$\frac{7}{8}$	1,8 (2)
Ag(2)	8(e)	mm	0	$\frac{1}{4}$	-0,002 (2)	2,0 (2)
Ag(3)	8(e)	mm	0	$\frac{1}{4}$	0,242 (3)	1,9 (2)
S	8(e)	mm	0	$\frac{1}{4}$	0,120 (4)	2,5 (3)
Si	4(b)	$\bar{4}2m$	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{8}$	2,3 (3)
O	16(h)	m	0	0,048 (6)	0,333 (5)	2,1 (4)

Beschreibung und Diskussion der Struktur

Das Silber-Teilgitter des Silbersulfidorthosilicates lässt sich als verzerrte und aufgeweitete Überstruktur der Struktur des metallischen Silbers (Bragg, 1914; Bragg & Claringbull, 1965) beschrieben, deren Oktaederlücken gesetzmässig zu $\frac{1}{4}$ mit Schwefelatomen, zu $\frac{1}{8}$ mit Silicatgruppen besetzt sind, während die übrigen Oktaederlücken sowie sämtliche Tetraederlücken leer sind. Dabei entspricht der Elementarzelle von $\text{Ag}_8\text{S}_2\text{SiO}_4$ eine nach der Matrix

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{pmatrix}$$

transformierte Zelle [Transformationsvorschrift s. *International Tables for X-ray Crystallography* (1969), S. 15] des kubisch-innenzentrierten Silbers mit $a_2 = a_1\sqrt{2} = 5,78 \text{ \AA}$; $b_2 = b_1\sqrt{2} = 5,78 \text{ \AA}$; $c_2 = 4c_1 = 16,36 \text{ \AA}$

(mit $a_1 = b_1 = c_1 = 4,09 \text{ \AA}$; Bragg & Claringbull, 1965). Betrachtet man die Struktur in Richtung der z-Achse, [001], dann sind die Oktaederlücken, deren Mittelpunkte in $z \approx m/8$; ($m = 0; 2; 4; 6$) liegen, sämtlich unbesetzt, während die Oktaederlücken in $z \approx n/8$; ($n = 1; 3; 5; 7$) zur Hälfte mit Schwefelatomen, zu einem Viertel mit Silicatgruppen besetzt, zu einem Viertel ebenfalls leer sind. Schnitte durch die Struktur in $z \approx n/8$ lassen sich mit einem Schachbrett vergleichen, bei dem die mit Schwefel besetzten Oktaederlücken den schwarzen, die mit Silicat besetzten und die leeren den weissen Feldern entsprechen.

Die Richtungen [110] und $[1\bar{1}0]$ der Struktur (Fig. 1 ist in Richtung $[1\bar{1}0]$ gesehen) sind aufgrund der tetragonalen Symmetrie untereinander gleichwertig, aber von der kristallographischen Hauptrichtung [001] verschieden. Oktaederlücken finden sich hier in den Höhen $(x+y)/2$ und $(y-x)/2 \approx n/8$; ($n = 1; 3; 5; 7$), und zwar so, dass abwechselnd Ketten von mit Schwefelatomen besetzten Oktaederlücken sowie Ketten von zur Hälfte mit Silicatgruppen besetzten Lücken, getrennt von Ketten leerer Lücken, die Struktur in den Richtungen $[1\bar{1}0]$ und $[110]$ durchziehen.

Fig. 1 zeigt eine Ansicht der Struktur. Abstände und Winkel sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Silbersulfidorthosilicat enthält drei verschiedenen koordinierte Arten von Silberatomen. Gemeinsam ist ihnen, dass sie alle in 2. Sphäre annähernd kubooktaedrisch von zwölf weiteren Silberatomen umgeben sind. Das Ag(1) ist an zwei Schwefelatome gebunden, Ag(2)

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden für $\text{Ag}_8\text{S}_2\text{SiO}_4$

Die Spalten geben nacheinander an: h, k, l, F_o und F_c .

2	181,9	+85,4	13,4	145,7	-158,8	72,0	+76,2
0	871,0	+871,0	6,5	345,4	-354,8	183,5	+187,6
0	236,2	+248,8	58,2	170,0	-174,4	180,6	+179,5
0	1032,1	+1054,0	16,8	6,3	-0,1	150,6	+155,8
0	183,6	+165,8	16,8	4,0	+0,3	182,8	+187,4
0	410,8	+418,1	4,4	153,8	+159,9	44,0	+50,3
0	181,6	-192,5	106,6	+114,4	-120,7	84,8	+85,0
0	4,4	+28,6	26,6	+25,2	-26,2	32,3	+31,9
0	200,3	+207,3	152,2	217,7	+225,9	48,0	+51,9
0	217,6	+227,1	152,2	194,7	+198,3	162,8	+167,4
0	716,6	-712,5	157,8	19,0	-16,1	73,0	+69,4
0	178,6	+173,5	163,3	70,8	+71,4	123,5	+128,8
0	47,1	-44,8	26,6	27,6	+28,3	55,8	+59,1
0	83,6	+84,4	12,0	87,6	+89,3	99,0	+100,6
0	1,1	-1,1	1,0	123,2	+121,1	6,6	+6,4
0	31,3	-29,6	15,0	194,4	+192,2	6,6	+6,4
0	14,8	-14,8	15,0	43,3	+42,2	14,7	+14,0
0	229,5	+234,7	226,6	64,3	-59,9	16,8	+16,7
0	191,6	+199,8	138,3	130,0	+129,8	8,1	+8,0
0	168,7	-170,8	111,5	150,0	+149,9	14,4	+14,7
0	102,7	+100,3	71,7	28,0	-26,2	59,5	+60,1
0	35,9	-25,5	21,3	18,4	-17,4	28,8	+28,4
0	6,6	+6,6	7,1	15,0	-14,1	6,6	+6,6
0	93,8	+93,2	2,4	102,7	+101,7	2,7	+2,7
0	29,1	-29,1	2,5	8,0	-7,9	15,4	+15,2
0	89,1	+89,8	6,9	104,4	+103,9	10,3	+10,2
0	46,8	-45,2	23,5	112,2	+111,3	123,7	+119,0
0	61,6	+61,1	23,5	45,4	-45,4	50,4	+52,0
0	25,0	-25,7	4,0	76,1	+76,1	101,8	+108,7
0	83,6	+83,6	4,0	15,1	-15,1	8,4	+8,4
0	47,1	-47,1	20,6	12,7	-12,7	116,9	+124,2
0	31,3	+31,3	20,6	6,6	-6,6	14,15	+14,15
0	75,7	-74,4	20,3	164,7	+164,9	87,1	+83,5
0	20,7	+14,4	29,7	6,6	-6,6	130,5	+129,9
0	20,7	-20,7	12,4	11,1	-11,1	30,0	+28,3
0	20,7	+20,7	12,4	11,1	-11,1	118,9	+118,9
0	62,8	-62,8	12,4	190,2	+188,8	30,9	+29,4
0	160,5	+169,0	110,8	118,4	+117,7	28,3	+28,1
0	83,6	-80,2	15,3	18,4	-17,7	164,8	+158,7
0	5,4	+5,4	23,0	11,1	-11,1	14,7	+14,7
0	15,4	+15,4	23,0	5,4	-5,4	56,6	+54,5
0	167,3	+167,3	11,1	7,1	-7,1	14,9	+14,9
0	243,0	+239,5	191,4	15,5	+10,1	14,7	+9,6
0	185,6	-182,0	152,5	119,1	+115,7	36,7	+33,1
0	177,1	+177,1	11,1	116,4	+116,4	87,6	+85,3
0	105,9	-114,5	5,3	117,2	+116,2	21,1	+20,7
0	31,6	+28,3	80,7	49,5	+39,1	160,2	+163,1
0	103,7	+103,7	13,0	112,3	+110,1	83,6	+85,9
0	162,2	-165,0	12,3	66,7	+66,7	15,1	+10,5
0	75,7	+75,7	26,6	37,4	-37,4	9,6	+9,6
0	153,5	+153,5	26,6	59,7	+59,7	11,1	+11,1
0	8,6	-8,6	7,9	264,2	+267,7	447,0	+463,2
0	35,2	+33,6	7,9	110,0	+109,0	64,8	+64,8
0	112,2	-107,7	7,9	3,7	-3,7	262,9	+264,7
0	36,6	+35,3	62,0	4,1	-4,1	13,3	+13,0
0	63,6	+63,6	163,2	+179,2	+183,2	2,6	+2,6
0	362,3	+361,2	2,7	390,3	+389,3	8,4	+8,4
0	159,4	+163,2	14,1	83,6	-84,6	80,7	+81,0
0	35,2	+35,2	14,1	108,0	+108,0	6,6	+6,6
0	14,8	-14,8	84,7	6,0	-6,0	1,1	+1,1

Tabelle 3. Atomabstände (Å) und Bindungswinkel (°) im $\text{Ag}_8\text{S}_2\text{SiO}_4$

Die Bezeichnungen entsprechen Fig. 1-Fig. 7.

Am Ag(1) (vgl. Fig. 2)		
Ag(1)-Ag(1 ⁱ)	(2 ×)	3,94 (2)
Ag(1)-Ag(1 ^{iv})	(2 ×)	3,07 (2)
Ag(1)-Ag(2)	(2 ×)	3,36 (3)
Ag(1)-Ag(2 ⁱⁱ)	(2 ×)	3,08 (3)
Ag(1)-Ag(3)	(2 ×)	3,65 (4)
Ag(1)-Ag(3 ⁱ)	(2 ×)	3,25 (4)
Ag(1)-S	(2 ×)	2,50 (1)
Ag(1)-O	(2 ×)	2,18 (3)
Ag(1)-Si		2,78 (2)
S—Ag(1)—S ⁱ		165,50 (2)
O—Ag(1)—O ⁱⁱ		69,97 (5)
S—Ag(1)—O	(2 ×)	55,01 (2)
Am Ag(2) (vgl. Fig. 3)		
Ag(2)-Ag(1)	(4 ×)	3,36 (3)
Ag(2)-Ag(1 ^{viii})	(4 ×)	3,08 (3)
Ag(2)-Ag(2 ⁱⁱ)	(2 ×)	3,50 (1)
Ag(2)-Ag(3)	(2 ×)	3,50 (1)
Ag(2)-S		2,17 (8)
Ag(2)-O	(2 ×)	2,58 (7)
O—Ag(2)—O ^{iv}		107,83 (4)
S—Ag(2)—O	(2 ×)	53,80 (3)
Am Ag(3) (vgl. Fig. 4)		
Ag(3)-Ag(1)	(4 ×)	3,65 (4)
Ag(3)-Ag(1 ^{vii})	(4 ×)	3,25 (4)
Ag(3)-Ag(2)	(2 ×)	3,50 (1)
Ag(3)-Ag(3 ⁱ)	(2 ×)	3,51 (1)
Ag(3)-S ⁱⁱ		2,17 (9)
Ag(3)-O	(2 ×)	2,15 (8)
Ag(3)-Si		2,36 (5)
O—Ag(3)—O ⁱ		82,32 (3)
O—Ag(3)—S ⁱⁱ	(2 ×)	138,5 (1)
Am S (vgl. Fig. 5)		
S—Ag(1)	(4 ×)	2,50 (1)
S—Ag(2)		2,17 (8)
S—Ag(3 ⁱⁱ)		2,17 (9)
S—O	(2 ×)	2,18 (3)
Ag(1)-S—Ag(1 ⁱⁱⁱ)	(2 ×)	172,8 (1)
Ag(1)-S—Ag(1 ⁱⁱ)	(2 ×)	104,00 (1)
Ag(1)-S—Ag(1 ^{iv})	(2 ×)	75,76 (1)
Ag(1)-S—Ag(2)	(4 ×)	91,75 (2)
Ag(1)-S—Ag(3 ⁱⁱ)	(4 ×)	87,91 (4)
Ag(2)-S—Ag(3 ⁱⁱ)		180 (0)
O—S—O ^{iv}		146,0 (1)
Am Si (vgl. Fig. 6)		
Si—O	(4 ×)	1,60 (6)
O—Si—O ⁱ	(2 ×)	124,35 (3)
O—Si—O ⁱⁱ	(4 ×)	102,75 (8)
Am O (vgl. Fig. 7)		
O—Ag(1)	(2 ×)	2,18 (3)
O—Ag(2)		2,58 (7)
O—Ag(3)		2,15 (8)
O—S		2,18 (3)
O—Si		1,60 (6)
O—O ⁱ		2,83 (1)
O—O ⁱⁱ	(2 ×)	2,50 (8)
Ag(1)-O—Ag(1 ⁱⁱⁱ)		129,29 (2)
Ag(1)-O—Ag(3)	(2 ×)	114,91 (4)
Ag(1)-O—Ag(2)	(2 ×)	89,39 (2)
Ag(2)-O—Ag(3)		95,02 (4)
S—O—Si		135,38 (5)
S—O—O ⁱⁱ	(2 ×)	111,39 (3)
O ⁱ —O—O ⁱⁱ	(2 ×)	55,53 (7)
O ⁱⁱ —O—O ⁱⁱⁱ		68,94 (2)

und Ag(3) nur an je einen Schwefel. Alle drei Silberatome sind ferner mit je zwei Sauerstoffatomen koordiniert, die beim Ag(1) und Ag(3) jeweils zu einer Silicatgruppe gehören, während sie beim Ag(2), in etwas grösserer Entfernung, zwei verschiedenen Silicaten angehören (s. Fig. 2–4). Jedes Schwefelatom ist oktaedrisch von sechs Silberatomen umgeben (s. Fig. 5). Diese Oktaeder sind durch den Einfluss der Silicatgruppen etwas verzerrt, so dass die vier Silberatome Ag(1) kein Quadrat mehr bilden, sondern ein Rechteck. Das zentrale Schwefelatom liegt etwas ausserhalb der Ebene dieses Rechteckes, 0,09 Å in Richtung auf das Ag(2) verschoben. Ausserdem gehören zwei Sauerstoffatome zweier benachbarter Silicatgruppen zur Koordinationssphäre des Schwefels.

Oktaedrische Anordnung von Silber um ein zentrales Schwefelatom kennt man beispielsweise aus den Kristallstrukturen von Miargyrit, AgSbS_2 und Schapbachit, AgBiS_2 (Hofmann, 1938; Ramdohr, 1938; Graham, 1951), die beide in einem verzerrten Kochsalzgitter

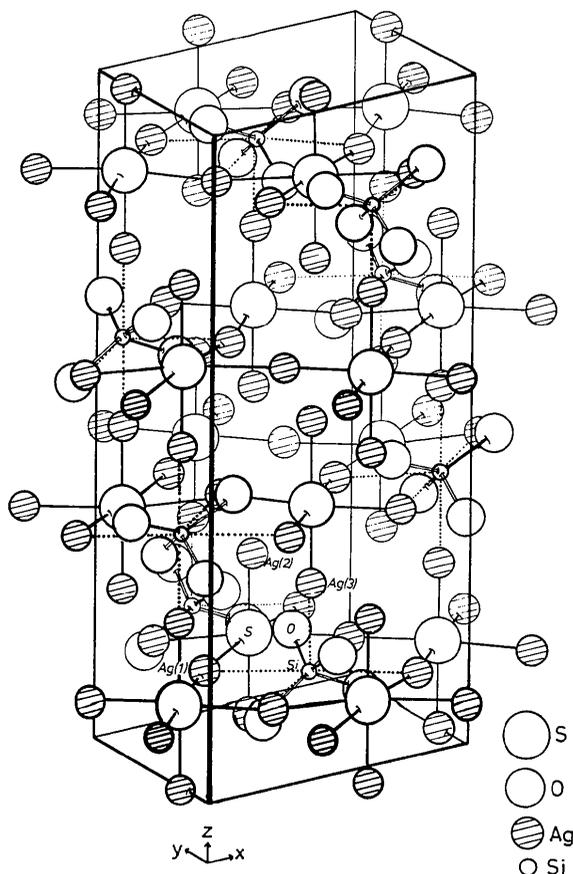


Fig. 1. Ausschnitt aus der Struktur des $\text{Ag}_8\text{S}_2\text{SiO}_4$. Eine Elementarzelle ist eingezeichnet. In Fig. 1 ist je ein Vertreter der sechs am Aufbau beteiligten Gitterkomplexe (der nicht mit dem in Tabelle 1 tabellierten Vertreter identisch sein muss), gekennzeichnet. Fig. 2–Fig. 6 zeigen die Umgebungen dieser sechs Atome. Identische Atome sind in Fig. 1–Fig. 7 sowie in Tabelle 3 übereinstimmend bezeichnet.

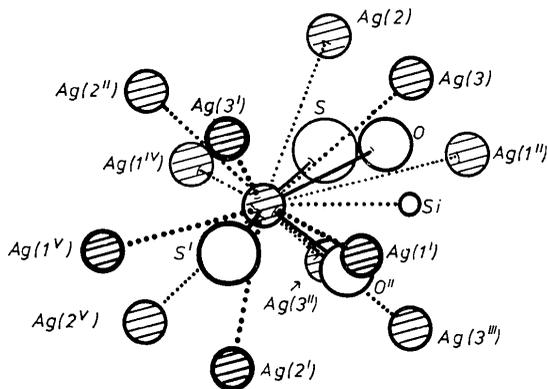


Fig. 2. Ausschnitt aus Fig. 1: Umgebung des Silberatoms Ag(1).

kristallisieren, oder von Ag_3SBr und $\beta\text{-Ag}_3\text{SJ}$, denen nach Reuter & Hardel (1965) eine Antiperowskitstruktur mit freilich nicht ganz feststehender Silberlage zukommt. Ein sehr verzerrtes Oktaeder findet sich auch im $[\text{Ag}_3\text{S}][\text{NO}_3]$ (Bergerhoff, 1959). In Tennantit, $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$, und Tetraedrit, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ist Schwefel oktaedrisch von Kupfer umgeben (Wuensch, 1963, 1964; Wuensch, Takéuchi & Nowacki, 1966). Vier der sechs Silber–Schwefel–Abstände entsprechen mit 2,50 Å durchaus bekannten Werten. Dagegen sind die beiden anderen mit 2,17 Å auffallend kurz.

Die Silicatgruppen sind, offenbar durch den Einfluss verschiedener Besetzung der ihnen benachbarten Oktaederlücken, zu tetragonalen Bisphenoiden deformiert (s. Fig. 6). Der Si–O–Abstand entspricht mit 1,60 Å den aus anderen Nesosilicaten bekannten Werten [Zirkon: 1,61 Å (Krstanovič, 1958), Grossular: 1,65 Å (Prandl, 1966)]. Für die O–O–Abstände finden sich $2 \times 2,83$ Å und $4 \times 2,49$ Å (Zirkon: $2 \times 2,42$; $4 \times 2,73$ Å; Grossular: $2 \times 2,58$; $4 \times 2,75$ Å).

Vor jeder der sechs Kanten eines jeden SiO_4 -Bisphenoids liegt ein Silberatom, und zwar Ag(1) vor den vier kurzen, Ag(3) vor den beiden langen Kanten. Wie Fig. 7 zeigt, ist jedes einzelne Sauerstoffatom, ausser mit den anderen Atomen der Silicatgruppe, der es angehört, mit drei Silberatomen [$2 \times \text{Ag}(1)$, $1 \times \text{Ag}(3)$] sowie einem Schwefelatom koordiniert. Ein weiteres Silberatom [Ag(2)] in etwas grösserer Entfernung kann ebenfalls noch zur Koordinationssphäre des Sauerstoffes gerechnet werden.

Die vorliegende Kristallstrukturaufklärung hat ergeben, dass es sich bei der Struktur von $\text{Ag}_8\text{S}_2\text{SiO}_4$ um ein Koordinationsgitter handelt, wie es Reuter & Hardel (1960, 1965) auch für das Ag_3SBr und $\beta\text{-Ag}_3\text{SJ}$ beschrieben haben. Die Wechselwirkung innerhalb der Silber–Schwefel-Teilstruktur sowie innerhalb der Silicatgruppen scheint sich nicht wesentlich von der zwischen beiden zu unterscheiden. Die gefundenen, geringen Silber–Sauerstoff–Abstände von nur 2,15–2,18 Å sprechen für homöopolare Bindungen auch zwischen Silber und Silicatsauerstoff. Daher dürfte es nicht

zulässig sein, aus der Struktur AgS_6 -Gruppen herauszugreifen und sie als Bausteine eines nach Bergerhoff (1964) so genannten Metallokomplexes aufzufassen, obwohl das aufgrund ihrer chemische und strukturellen Verwandtschaft zu bekannten Vertretern dieses Typs naheläge (Bergerhoff, 1959; Schultze-Rhonhof & Bergerhoff, 1966; Schultze-Rhonhof, 1972). Bergerhoff (1964) gibt als Kriterium eines Komplexes an, dass 'sich aus ihrem Kristallgitter Baugruppen herausgreifen lassen, innerhalb derer die Wechselwirkung

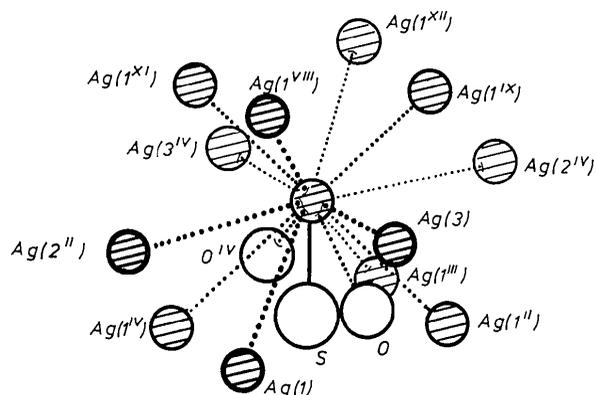


Fig. 3. Ausschnitt aus Fig. 1: Umgebung des Silberatoms Ag(2).

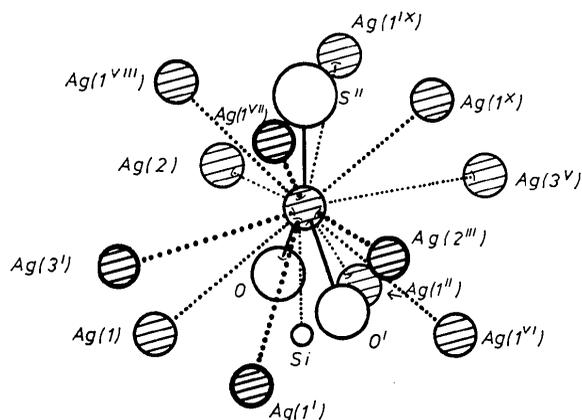


Fig. 4. Ausschnitt aus Fig. 1: Umgebung des Silberatoms Ag(3).

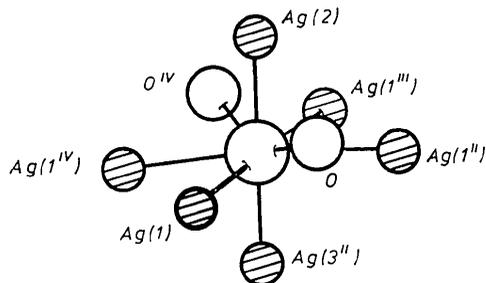


Fig. 5. Ausschnitt aus Fig. 1: Umgebung des Schwefelatoms S.

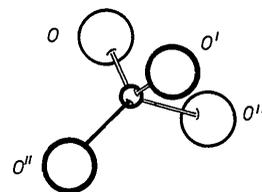


Fig. 6. Ausschnitt aus Fig. 1: Umgebung des Siliciumatoms Si.

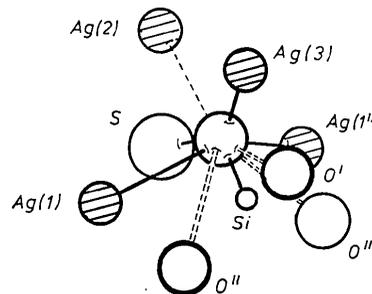


Fig. 7. Ausschnitt aus Fig. 1: Umgebung des Sauerstoffatoms O.

zwischen den Atomen deutlich grösser oder anders ist als zwischen diesen Baugruppen und den übrigen Bestandteilen'. Das ist aber in der Struktur des $\text{Ag}_8\text{S}_2\text{SiO}_4$ offenbar nicht der Fall. Die Verbindung sollte daher als Silbersulfidorthosilicat, $\text{Ag}_8\text{S}_2\text{SiO}_4$, und nicht als Tetraargentschwefelorthosilicat, $[\text{Ag}_4\text{S}]_2\text{SiO}_4$, bezeichnet werden.

Es wäre von Interesse, ob die von Bergerhoff (1964) in seiner mit viel Fleiss zusammengestellten Liste möglicher Metallokomplexe aufgeführten Verbindungen $[\text{Ag}_4\text{S}]\text{SO}_3$ (Stamm & Wintzer, 1938) und $[\text{Ag}_4\text{S}]\text{SO}_4$ (Poleck & Thümmel, 1883) zu einem ähnlichen Strukturtyp gehören wie das $\text{Ag}_8\text{S}_2\text{SiO}_4$.

Literatur

- BERGERHOFF, G. (1959). *Z. anorg. allgem. Chem.* **299**, 328–337.
 BERGERHOFF, G. (1964). *Angew. Chem.* **76**, 697–704.
 BRAGG, W. L. (1914). *Phil. Mag.* **28**, 355–360.
 BRAGG, W. L. & CLARINGBULL, G. F. (1965). *The Crystal-line State*, Vol. IV. *Crystal Structures of Minerals*, S. 28. London: Bell.
 CRUICKSHANK, D. W. J., SCHULTZE-RHONHOF, E. & SIME J. G. (1972). In: *International Tables for X-ray Crystallography, Pilot Issue, Series A: Symmetry Tables, Part 2: Reciprocal Space*, S. 35–45. IUCr, Commission on International Tables for Crystallography.
 FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412–415.
 FRIEDLÄNDER, G. & KENNEDY, J. W. (1962). *Lehrbuch der Kern- und Radiochemie*, S. 224–230. München: Karl Thieme.
 GRAHAM, A. R. (1951). *Amer. Min.* **36**, 436–449.
 HOFMANN, W. (1938). *S.B. Preuss. Akad. Wiss. (phys-math. Klasse)*, **6**, 111–119.

- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, S. 166. Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1969). Vol. I, S. 15, 246, 459. Birmingham: Kynoch Press.
- KRSTANOVIĆ, I. R. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 896–897.
- POLECK, T. & THÜMMEL, K. (1883). *Ber. dtsh. chem. Ges.* **16**, 2435–2449.
- PRANDL, W. (1966). *Z. Kristallogr.* **123**, 81–116.
- RAMDOHR, P. (1938). *S.B. Preuss. Akad. Wiss. (phys.-math. Klasse)*, **6**, 71–91.
- REUTER, B. & HARDEL, K. (1960). *Angew. Chem.* **72**, 138–139.
- REUTER, B. & HARDEL, K. (1965). *Z. anorg. allgem. Chem.* **340**, 168–180.
- SCHERINGER, C. (1962). *Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate bei Strukturen mit starren Atomgruppen*. Bonn: Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn.
- SCHULTZE-RHONHOF, E. (1966). *World List of Crystallographic Computer Programs*, 2. Ausgabe, Nr. 5063–5068.
- SCHULTZE-RHONHOF, E. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1969.
- SCHULTZE-RHONHOF, E. (1973). *Methodicum Chemicum*, Bd. I, Teil 1, 1. Ausgabe S. 546. Stuttgart: Georg Thieme.
- SCHULTZE-RHONHOF, E. & BERGERHOFF, G. (1966). *Z. anorg. allgem. Chem.* **347**, 240–247.
- STAMM, H. & WINTZER, H. (1938). *Ber. dtsh. chem. Ges.* **71**, 2212–2219.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303.
- WEHE, D. J., BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). *World List of Crystallographic Computer Programs*, 1. Ausgabe, Nr. 362.
- WUENSCH, B. J. (1963). *Science*, **141**, 804–805.
- WUENSCH, B. J. (1964). *Z. Kristallogr.* **119**, 437–453.
- WUENSCH, B. J., TAKÉUCHI, Y. & NOWACKI, W. (1966). *Z. Kristallogr.* **123**, 1–20.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 2558

Crystal Structure of $C_{33}H_{47}NO_9S$, an Advanced Intermediate in the Synthesis of Talatisamine*

By F. R. AHMED

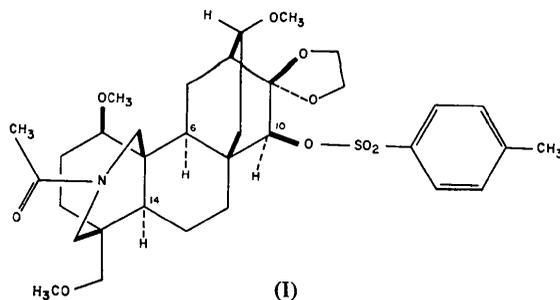
Division of Biological Sciences, National Research Council of Canada, Ottawa, Canada K1A 0R6

(Received 25 June 1974; accepted 27 June 1974)

Crystals of $C_{33}H_{47}NO_9S$ are triclinic, $P\bar{1}$, with $a = 13.556$, $b = 13.907$, $c = 8.675$ Å, $\alpha = 96.80$, $\beta = 93.02$, $\gamma = 101.62^\circ$, and $Z = 2$. The structure has been determined by the direct method, and refined by block-diagonal least-squares calculations to $R = 0.063$ for 3287 observed reflexions. This study has confirmed that the synthesized material is the correct advanced intermediate of talatisamine. Due to close packing in the crystal structure, one of the methyl groups is forced into disorder. The O–S–C angle in the chain part of the tosyl moiety is $97.6(2)^\circ$ as compared to 104.7° in the toluene-*p*-sulphonates. Unequal S–O bonds of lengths 1.579 (3), 1.419 (4), and 1.416 (4) Å are observed.

Introduction

According to Wiesner (1973) the compound $C_{33}H_{47}NO_9S$, (I), is a very advanced intermediate in the total synthesis of talatisamine, an alkaloid of the delphinine type.



By a simple pyrolytic rearrangement which has ample precedents the molecule can be changed to the fully substituted talatisamine system. This intermediate is the product of a long and laborious synthesis, the details of which will be described by Wiesner in a future publication. Its characterization by X-rays was urgently required in order to verify that the synthesized material was in fact that which Wiesner and coworkers set out to produce.

On slow crystallization from methanol–ether, needle-shaped crystals appeared with some fat prisms, but if one did not interrupt at this point some of the prisms became overgrown with needles. The crystalline sample produced by Wiesner contained suitable crystals for the structure determination.

Experimental

Crystal data

Formula: $C_{33}H_{47}NO_9S$; F.W. 633.80.
Unit cell: triclinic, $P\bar{1}$, $Z = 2$

* Issued as NRCC No. 14261.