

Fig. 4. The section $x = 0.305$ of the final difference Fourier synthesis of forsterite, showing the residual peaks around Si. Contours are at intervals of $0.1 \text{ e } \text{Å}^{-3}$, negative contours being broken and zero contours dotted. Numbers in decimal fractions of the a length indicate the heights of the atoms. The tetrahedron formed by oxygen atoms about Si is shown.

Acta Cryst. (1981). B37, 518–525

Vergleich der Kristallstrukturen von $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ und Ba_3SiS_5

VON D. SCHMITZ

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, D-5100 Aachen, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 9. Juni 1980; angenommen am 1. Oktober 1980)

Abstract

The crystal structure of tribarium tetrathiosilicate(IV) sulphide has been determined by single-crystal X-ray techniques. The crystals are orthorhombic, $Pnma$, with the cell dimensions $a = 12.121$ (10), $b = 9.527$ (8), $c = 8.553$ (8) Å, and $Z = 4$. Full-matrix least-squares refinement of 820 independent observed reflexions gave a conventional R index of 0.044. The crystal structure of triammonium tetrachlorozincate(II) chloride has been reinvestigated [$Pnma$, $a = 8.716$ (3),

References

- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* A30, 129–147.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* A26, 71–83.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* 12, 609–610.
- KURKI-SUONIO, K. & SALMO, P. (1971). *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A6*, No. 369.
- MARUMO, F., ISOBE, M. & AKIMOTO, S. (1977). *Acta Cryst.* B33, 713–716.
- MARUMO, F., ISOBE, M., SAITO, Y., YAGI, T. & AKIMOTO, S. (1974). *Acta Cryst.* B30, 1904–1906.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- SASAKI, S., FUJINO, K. & TAKÉUCHI, Y. (1979). *Proc. Jpn Acad. Ser. B*, 55, 43–48.
- SASAKI, S., FUJINO, K., TAKÉUCHI, Y. & SADANAGA, R. (1980). *Acta Cryst.* A36, 904–915.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* A32, 751–767.
- TAMADA, O. (1976). Abstracts. Joint Annual Meeting of the Mineral. Soc. Japan, the Soc. Min. Geol. Japan, and the Japan Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol. p. 114.
- TOSI, M. P. (1964). *Solid State Physics*, Vol. 16, edited by F. SEITZ & D. TURNBULL, pp. 74–91. New York: Academic Press.
- ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* 23, 558–564.

$b = 9.887$ (3), $c = 12.625$ (7) Å, $Z = 4$). Full-matrix least-squares refinement of 934 independent observed reflexions gave a final R of 0.044. The structures are described as partly filled combinations of Kagomé 3636 nets of anions. Both structures are derived by symmetry reduction from the Ge_3Rh_5 space group $Pbam$. A family tree of such relationships for a number of known structure types is given. It is shown that Ba_3SiS_5 is a partly filled Sb_3Ca_5 type and $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ a partly filled Bi_3Y_5 type. The Madelung part of the lattice energies is discussed.

1. Einleitung

Strukturen des Typs $A_3(BX_4)X$, die neben diskreten komplexen Anionen BX_4^{n-} noch einzelne isolierte einfache Anionen X^{m-} enthalten, sind seit langem bekannt, z.B. Cs_3CoCl_5 (Powell & Wells, 1935), $(NH_4)_3ZnCl_5$ (Klug & Alexander, 1944) und Sr_3SiO_5 (Dent Glasser & Glasser, 1965).

Es gelang jetzt die Darstellung von Ba_3SiS_5 . Da der kristallchemische Zusammenhang zwischen Ba_3SiS_5 und $(NH_4)_3ZnCl_5$ zunächst nicht verständlich war und zudem die Übereinstimmung zwischen den publizierten beobachteten und berechneten Strukturamplituden nicht zufriedenstellend erschien ($R = 0,27$), ferner die Protonenlagen nicht bestimmt worden waren, wurde die Struktur des $(NH_4)_3ZnCl_5$ neu bestimmt.

2. Experimentelles

Ba_3SiS_5 konnte durch Überleiten eines getrockneten H_2S -Stroms bei 1450 K über ein Gemenge von $BaCO_3$ und elementarem Silicium (Mengenverhältnis 3:1) in einem Korundrohr dargestellt werden. Es wurde eine blassgelbe kristalline Substanz erhalten.

Die Darstellung von $(NH_4)_3ZnCl_5$ erfolgt durch Eindampfen einer konzentrierten Lösung von NH_4Cl und $ZnCl_2$ (Molverhältnis 3:1), wie bereits von Meerburg (1903) und Klug & Alexander (1944) beschrieben wurde.

Als mögliche Raumgruppen der Kristalle konnte mit Hilfe von Weissenbergaufnahmen $Pnma$ (Nr. 62) sowie $Pn2_1a$ (Nr. 33) für beide Substanzen bestimmt werden. Die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe konnte jeweils im Verlauf der Strukturauflösung verworfen werden.

Die Gitterkonstanten wurden mittels Guinier-Aufnahmen bestimmt. Aus den Biltz'schen Raumincrementen (Biltz, 1934) wurde die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle für Ba_3SiS_5 und $(NH_4)_3ZnCl_5$ zu je $Z = 4$ bestimmt (Ba^{2+} : 16×10^3 ; Si^{4+} : 0; S^{2-} : $20,5 \times 10^3$; NH_4^+ : $19,5 \times 10^3$; Zn^{2+} : 3×10^3 ; Cl^- : 20×10^3 mm³).

Mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD-4 Fa. Enraf-Nonius, Delft, Holland) wurden mit $Mo K\alpha$ -Strahlung im Bereich $\theta \leq 30^\circ$ die Intensitäten von 820 (Ba_3SiS_5) bzw. 934 [$(NH_4)_3ZnCl_5$] symmetrieunabhängigen Reflexen [mit $I > 3\sigma(I)$] an stäbchenförmigen Kristallen der Abmessungen $0,1 \times 0,05 \times 0,05$ mm (Ba_3SiS_5) bzw. $0,1 \times 0,2 \times 0,15$ mm [$(NH_4)_3ZnCl_5$] bestimmt (ω - 2θ -scan). Absorptionskorrekturen wurden nicht vorgenommen.

Alle folgenden Rechnungen wurden auf der Rechenanlage PDP 11/45 mit den Programmen des

* Der Wert von $20,5 \times 10^3$ mm³ ist aus vielen ternären Sulfiden abgeleitet.

Structure Determination Package der Fa. Enraf-Nonius durchgeführt.

3. Strukturbestimmung

Die Strukturen wurden mit Hilfe der Schweratom-Methode aufgeklärt. Als Atomformfaktoren wurden die der neutralen Atome eingegeben (Cromer & Waber, 1974). Abschliessende Kleinste-Quadrate-Verfeinerungen führten mit anisotropen Temperaturfaktoren zu den ungewichteten R -Werten von 0,044 (für Ba_3SiS_5) bzw. 0,047 [für $(NH_4)_3ZnCl_5$ ohne Protonen].

Wie die Rechnungen zeigen, ist der Strukturvorschlag von Klug & Alexander richtig. Der R -Wert von 0,27 kommt möglicherweise daher, dass von den Autoren Film-Methoden zur Intensitätsmessung herangezogen und keine Temperaturfaktoren angebracht wurden.

Eine Differenzfouriersynthese für $(NH_4)_3ZnCl_5$ lieferte neben Abbrucheffekten auch plausible Lagen für die Protonen der Ammoniumionen. Die Protonenlagen konnten aber in Kleinste-Quadrate-Verfeinerungen nicht verfeinert werden. Sowohl Lage- als auch Temperaturparameter veränderten sich bei diesen Verfeinerungen sehr stark, wobei der R -Wert sich deutlich verschlechterte. Die Protonenlagen wurden deshalb nur der Differenzfouriersynthese entnommen, mit einem isotropen Temperaturfaktor von jeweils $B = 5,0 \text{ \AA}^2$ versehen, und nicht verfeinert. Hierbei sank der ungewichtete R -Wert auf 0,044.

Tabelle 1. Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren für Ba_3SiS_5 und $(NH_4)_3ZnCl_5$ (Standardabweichungen in Klammern)

	x	y	z	B_{iso} (\AA^2)
Ba_3SiS_5				
Ba(1) in 8(d)	0,6759 (1)	0,5193 (1)	0,4165 (1)	2,32 (4)
Ba(2) in 4(c)	0,9754 (1)	0,25	0,3988 (2)	2,11 (5)
Si in 4(c)	0,6003 (5)	0,25	0,6918 (7)	1,5 (2)
S(1) in 8(d)	0,9388 (3)	0,9401 (4)	0,3127 (5)	1,6 (1)
S(2) in 4(c)	0,5066 (5)	0,25	0,4770 (6)	1,5 (2)
S(3) in 4(c)	0,7312 (5)	0,25	0,1785 (8)	2,2 (2)
S(4) in 4(c)	0,7764 (5)	0,25	0,6431 (7)	1,6 (2)
$(NH_4)_3ZnCl_5$				
N(1) in 8(d)	0,5934 (9)	0,4777 (7)	0,3252 (6)	3,2 (2)
N(2) in 4(c)	0,5888 (11)	0,25	0,0450 (8)	2,6 (3)
Zn in 4(c)	0,6873 (2)	0,25	0,6069 (1)	1,89 (6)
Cl(1) in 8(d)	0,1891 (3)	0,9413 (2)	0,4365 (2)	3,2 (1)
Cl(2) in 4(c)	0,4632 (3)	0,25	0,5140 (2)	2,8 (1)
Cl(3) in 4(c)	0,1316 (4)	0,25	0,7193 (2)	3,9 (1)
Cl(4) in 4(c)	0,3403 (3)	0,25	0,2355 (2)	2,6 (1)

In Tabelle 1 sind Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren der Verbindungen Ba_3SiS_5 und $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ angegeben.*

4. Beschreibung der Strukturen von Ba_3SiS_5 und $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$

Da eine sehr enge Verwandtschaft zwischen beiden Strukturen besteht, kann eine gemeinsame Struktur-

* Die Liste der Strukturparameter und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35751: 14 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

beschreibung vorgenommen werden. In Fig. 1 sind Projektionen der Strukturen längs [010] wiedergegeben.

Ba(1) bzw. N(1) sind trigonal-prismatisch von sechs Schwefel- bzw. Chlorteilchen umgeben. Diese Prismen sind einerseits über ihre Dreiecksflächen längs [010] eindimensional unendlich, andererseits über die Kanten der aneinanderstossenden Vierecksflächen in einer Ebene zweidimensional derart verknüpft, dass grosse sechseckige Waben ausgebildet werden. In diese Waben sind Ba(2) und S(1) bzw. N(2) und Cl(1) eingelagert. Das Ba_3S_5 - bzw. N_3Cl_5 -Gerüst der Ba_3SiS_5 - bzw. $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ -Struktur entspricht der Sb_3Ca_5 - bzw. Bi_3Y_5 -Struktur [Sb₃Ca₅; Martinez-Ripoll &

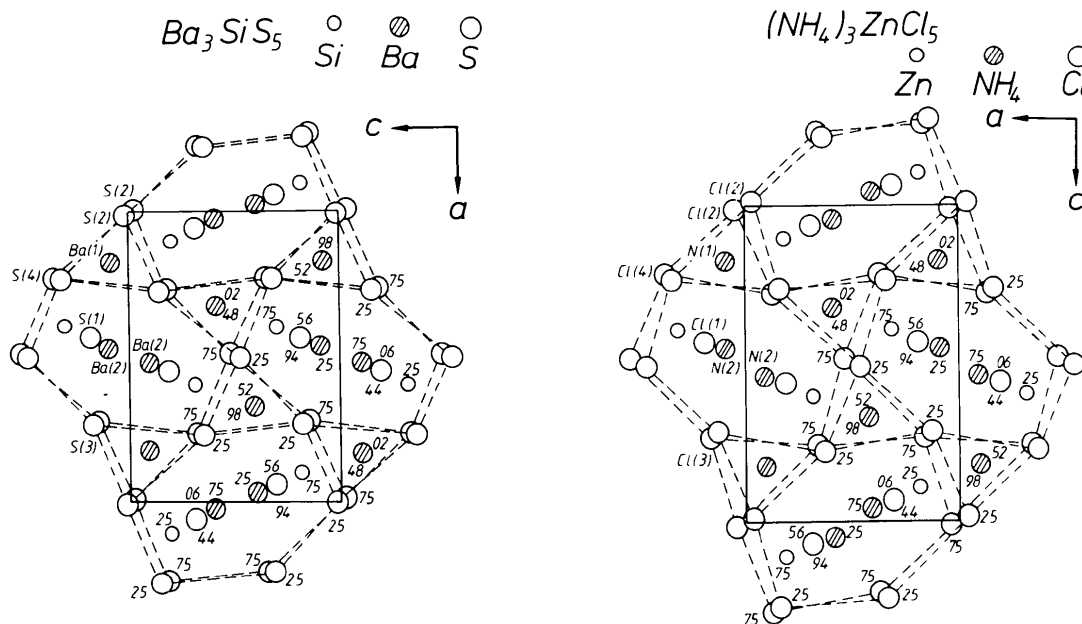


Fig. 1. Projektionen von Ba_3SiS_5 und $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ längs [010]. Höhenangaben in $\text{\AA} \times 100$.

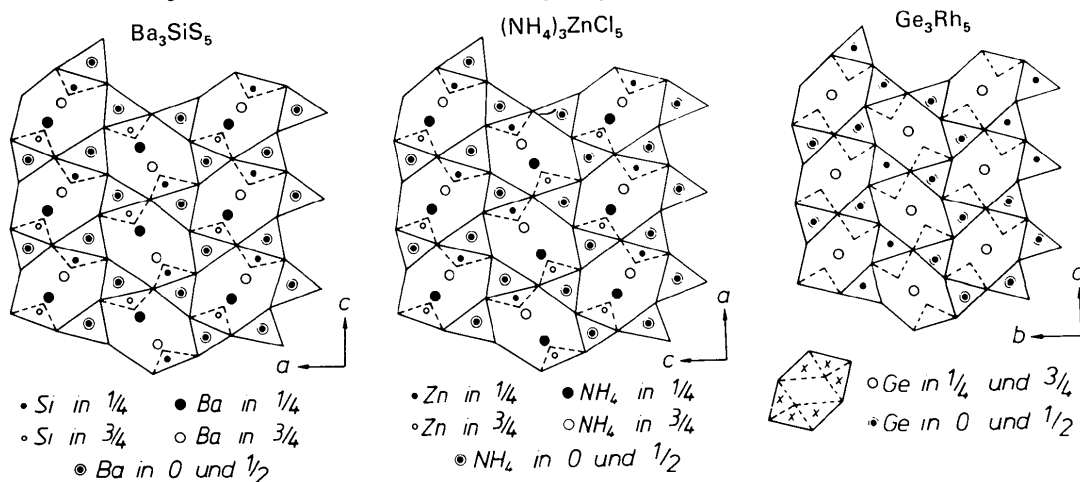


Fig. 2. Projektion der idealisierten Strukturen von Ba_3SiS_5 und $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ längs [010]. Daneben eine Projektion der realen Struktur von Ge_3Rh_5 längs [001]. Damit die Verwandtschaft zu den $A_3\text{BX}_5$ -Verbindungen leichter erfassbar ist, wurde für Ge_3Rh_5 $c' = 2c$ gewählt. Die Eckpunkte aller durchgezogenen Linien sind mit S, Cl bzw. Rh in den Höhen $1/4$ und $3/4$ besetzt. An den Eckpunkten der gestrichelten Linien in den Waben befinden sich S, Cl bzw. Rh in den Höhen 0 und $1/2$. Unten rechts: Wabe mit eingezeichneten Tetraederlücken (x) in $1/4$ und $3/4$.

Tabelle 2. *Interatomare Abstände (Å) und Bindungswinkel (°) in Ba₃SiS₅ und (NH₄)₃ZnCl₅ (Standardabweichungen in Klammern)*

Ba ₃ SiS ₅		(NH ₄) ₃ ZnCl ₅	
Si-S(1)	2,139 (5) × 2	S(2)-Si	2,160 (8)
S(2)	2,160 (8)	Ba(2)	3,236 (6)
S(4)	2,175 (9)	Ba(1)	3,249 (5) × 2
Ba(1)-S(2)	3,249 (5)	Ba(1)	3,326 (4) × 2
S(4)	3,261 (5)	S(1)	3,459 (7) × 2
S(2)	3,326 (4)	S(4)	3,566 (9)
S(1)	3,331 (5)	S(3)	3,593 (9)
S(3)	3,335 (6)	S(3)	3,732 (9)
S(3)	3,343 (5)	S(1)	3,941 (6) × 2
S(4)	3,438 (5)	S(3)-Ba(2)	3,170 (7)
S(1)	3,500 (5)	Ba(1)	3,335 (6) × 2
Si	3,601 (5)	Ba(1)	3,343 (5) × 2
S(1)	3,740 (5)	Ba(2)	3,509 (7)
Ba(2)-S(1)	3,075 (5) × 2	S(2)	3,593 (9)
S(3)	3,170 (7)	S(2)	3,732 (9)
S(4)	3,191 (7)	S(4)	4,01 (1)
S(1)	3,233 (5) × 2	S(1)	4,046 (6) × 2
S(2)	3,236 (6)	S(1)	4,161 (8) × 2
S(3)	3,509 (7)	S(4)-Si	2,175 (9)
S(1)-Si	2,139 (5)	Ba(2)	3,191 (7)
Ba(2)	3,075 (5)	Ba(1)	3,261 (5) × 2
Ba(2)	3,233 (5)	Ba(1)	3,438 (5) × 2
Ba(1)	3,331 (5)	S(1)	3,491 (7) × 2
S(2)	3,459 (7)	S(2)	3,566 (9)
S(4)	3,491 (7)	S(1)	3,917 (7) × 2
Ba(1)	3,500 (5)	S(3)	4,01 (1)
S(1)	3,622 (8)	S(1)-Si-S(1)	115,7 (4)
S(1)	3,711 (9)	S(1)-Si-S(4)	108,1 (2) × 2
Ba(1)	3,740 (5)	S(1)-Si-S(2)	107,1 (2) × 2
S(4)	3,917 (7)	S(2)-Si-S(4)	110,7 (3)
S(2)	3,941 (6)		
S(3)	3,046 (6)		
S(3)	4,161 (8)		
		Zn-Cl(1)	2,245 (2) × 2
		Cl(3)	2,247 (3)
		Cl(2)	2,278 (4)
		N(1)-Cl(4)	3,207 (8)
		Cl(4)	3,349 (8)
		Cl(2)	3,408 (7)
		Cl(2)	3,470 (8)
		Cl(1)	3,501 (8)
		Cl(1)	3,574 (8)
		Cl(3)	3,589 (8)
		Cl(3)	3,648 (8)
		Zn	3,738 (8)
		Cl(1)	3,877 (8)
		N(2)-Cl(1)	3,183 (4) × 2
		Cl(4)	3,24 (1)
		Cl(2)	3,35 (1)
		Cl(3)	3,36 (1)
		Cl(1)	3,365 (8) × 2
		Cl(4)	3,53 (1)
		Cl(1)-Zn	2,245 (2)
		N(2)	3,183 (4)
		N(2)	3,365 (8)
		N(1)	3,501 (8)
		N(1)	3,574 (8)
		Cl(2)	3,627 (4)
		Cl(3)	3,680 (4)
		Cl(1)	3,783 (4)
		Cl(1)	3,845 (5)
		N(1)	3,877 (8)
		Cl(3)	3,906 (4)
		Cl(2)	3,998 (3)
		Cl(4)	4,182 (3)
		Cl(4)	4,230 (4)
		Cl(1)-Zn-Cl(1)	114,8 (1)
		Cl(1)-Zn-Cl(3)	110,00 (8) × 2
		Cl(3)-Zn-Cl(2)	108,5 (1)
		Cl(1)-Zn-Cl(2)	106,61 (8) × 2

Brauer (1974); Bi₃Y₃: Wang, Gabe, Calvert & Taylor (1976)].

Der Einbau der S(1)- bzw. Cl(1)-Teilchen in die Waben erfolgt derart, dass pro Wabe zwölf mehr oder weniger verzerrte Schwefel- bzw. Chlortetraeder ausgebildet werden (Fig. 2). Diese Tetraeder werden im Ba₃SiS₅ bzw. (NH₄)₃ZnCl₅ zu einem Sechstel geordnet von den 'Tetraederatomen' Si bzw. Zn besetzt.

Wie der Fig. 1 unmittelbar entnommen werden kann, besteht der Unterschied zwischen der Ba₃SiS₅- und (NH₄)₃ZnCl₅-Symmetrie darin, dass für die Hälfte der Ba(2)- bzw. N(2)-Teilchen sowie die Hälfte der Si- bzw. Zn-Teilchen die Beziehung gilt: $y[\text{Ba}(2)] = y[\text{N}(2)] + \frac{1}{2}$ und $y(\text{Si}) = y(\text{Zn}) + \frac{1}{2}$.

In der Tabelle 2 sind alle wesentlichen interatomaren Abstände zusammengestellt. Wie sowohl die Fig. 1 als auch die Tabelle 2 zeigen, ist die erste Koordinationssphäre um alle einander entsprechenden Teilchen gleich. Ein charakteristischer Unterschied besteht lediglich in der 'Fernordnung' (s. § 6).

Aus der Tabelle 2 geht hervor, dass die Festlegung von Koordinationszahlen für alle Atome ausser für Si bzw. Zn willkürlich ist. Das von Hoppe & Mehlhorn (1976) vorgeschlagene Konzept der effektiven Koordinationszahlen (ECoN) liefert hier für eine Diskussion kommensurable Grössen. Um die 'Isotypie' der Ba₃S₅-Teilstruktur des Ba₃SiS₅ mit der des Sb₃Ca₅ zu demonstrieren, sind in Tabelle 3 die errechneten effektiven Koordinationszahlen für alle Atome aufgeführt.

Erstaunlich sind die relativ grossen effektiven Koordinationszahlen für die S-Teilchen, die aber mit den grossen Werten für die Ca-Teilchen der intermetallischen Verbindung korrespondieren. Die deutlich unterschiedlichen effektiven Koordinationszahlen von Ba(1) und Ba(2) bzw. Sb(1) und Sb(2) zeigen den bekannten Befund, dass kleine Koordinationszahlen kleinen isotropen Temperaturfaktoren und kürzeren Bindungslängen zuzuordnen sind. In Tabelle 3 sind die entsprechenden Werte einander gegenübergestellt. Da

Tabelle 3. Effektive Koordinationszahlen (ECoN), mittlere Bindungsabstände (\bar{d} in Å) und isotrope Temperaturfaktoren (B_{iso}) (Å²)

	Ba(1)/Sb(1)			Ba(2)/Sb(2)		
	ECoN	\bar{d}	B_{iso}	ECoN	\bar{d}	B_{iso}
Ba ₃ SiS ₅	8.4	3,391 (5)	2,32 (4)	7.6	3,215 (6)	2,11 (5)
Sb ₃ Ca ₅	8.6	3,362 (2)	0,67 (1)	7.0	3,212 (2)	0,60 (1)

	S(1)/Ca(1)	S(2)/Ca(2)	S(3)/Ca(3)	S(4)/Ca(4)	Si
	ECoN	ECoN	ECoN	ECoN	ECoN
Ba ₃ SiS ₅	11,3	12,5	11,5	11,7	4,0
Sb ₃ Ca ₅	11,4	12,3	11,9	10,9	-

es sich nur um Vergleichsgrößen handelt, wurden bei der Ermittlung der mittleren Bindungsabstände jeweils die Abstände der konventionell nächsten Nachbarn gemittelt.

Das Koordinationspolyeder der Schwefelteilchen um Ba(1) lässt sich als ein trigonales Prisma beschreiben, dessen Vierecksflächen jeweils einfach überdacht sind. Der einfache Mittelwert der Ba–S–Abstände ergibt mit 3,39 Å einen Wert, der nach Shannon (1976) für KZ = 9 erwartet wird (3,31 Å). Ein überdachendes S(1)-Teilchen liegt jedoch schon so weit entfernt, dass man die Koordinationszahl besser mit 8 + 1 beschreibt (ECoN = 8,4!).

Das Koordinationspolyeder der Schwefelteilchen um Ba(2) lässt sich als deformierter Dodekaeder beschreiben. Es treten mit 3,075 Å (2×) relativ kurze Abstände auf. Der einfach gemittelte Abstand von 3,22 Å entspricht dem nach Shannon für KZ = 8 erwarteten Wert von 3,26 Å (ECoN = 7,6).

Silizium ist verzerrt tetraedrisch von Schwefelteilchen umgeben, wobei fünf Winkel (107,1 bis 110,7°) nahe dem Tetraederwinkel von 109,5° sind, während der Winkel S(1)–Si–S(1) mit 115,7° deutlich grösser ist. Die beiden Teilchen S(1) stellen eine Kante des Dodekaeders dar. Alle vier Si–S–Abstände liegen nahe dem Mittelwert von 2,15 Å und sind in guter Übereinstimmung mit dem Wert von 2,16 Å im SiS₂. Die starke Verzerrung des SiS₄-Tetraeders sowie die kurzen Abstände um Ba(2) resultieren aus der Konkurrenz um die S(1)-Teilchen. Zwei S(1)-Teilchen des Dodekaeders bilden eine gemeinsame Kante von Tetraeder und Dodekaeder, zwei weitere S(1)-Teilchen stellen gemeinsame Ecken von Dodekaeder und Tetraedern dar. Das hier für Ba₃SiS₅ Gesagte gilt analog für (NH₄)₃ZnCl₅.

5. Symmetriebeziehungen zwischen der Ba₃SiS₅- und der (NH₄)₃ZnCl₅-Struktur

Der Zusammenhang zwischen den Strukturen von Ba₃SiS₅ und (NH₄)₃ZnCl₅ scheint auf den ersten Blick schwer verständlich. Auf der Basis von Gruppe-

Untergruppe-Beziehungen der Raumgruppen lässt sich jedoch der Zusammenhang leicht entwickeln (Bärnighausen, Klee & Wondratschek, 1975).

Wie bereits Bärnighausen (1974) in einer Studie über α-Ba(OH)₂ dargelegt hat, besteht eine enge Verwandtschaft zwischen der Sb₃Ca₅-Struktur und dem CoSn-Typ. An diese Beziehung anknüpfend lassen sich die Verwandtschaftsbeziehungen zu Ba₃SiS₅ und (NH₄)₃ZnCl₅ mit Hilfe der Symmetriebeziehungen zwischen den zugehörigen Raumgruppen nachvollziehen (s. Fig. 3).

Im Interesse der besseren Überschaubarkeit wurden in Fig. 3 Raumgruppensymbole gewählt, die nicht der Standardaufstellung der *International Tables for X-ray Crystallography* (1952) entsprechen.

Auf die Ableitung des Ge₃Rh₅-Typs aus dem CoSn-Typ soll hier nicht eingegangen werden. Ausgangspunkt der Ableitung soll der Ge₃Rh₅-Typ sein (s. Fig. 2). Ersetzt man die Germaniumlagen durch die Kationen Ba²⁺ bzw. NH₄⁺ und die Rhodiumlagen durch die Anionen S²⁻ bzw. Cl⁻, so hat man bereits das Grundmuster 'Ba₃S₅' bzw. 'N₃Cl₅' der ternären Verbindungen erreicht. Wollte man die ternären Verbindungen in der Raumgruppe *Pbam* beschreiben, müsste man eine statistische Verteilung der 'Tetraederkationen' zu 50% auf die allgemeine Punktlage 4(*h*) mit $x \approx 0,18$ und $y \approx 0,63$ annehmen. Diese statistische

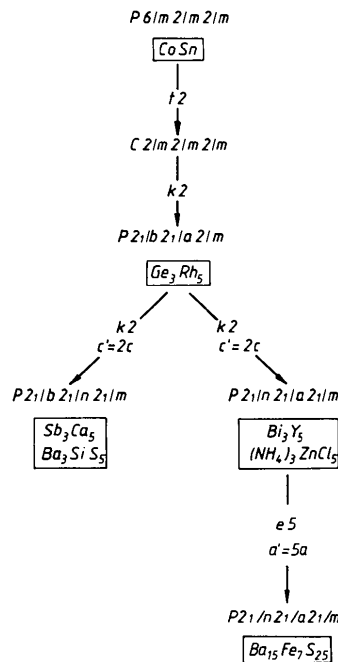


Fig. 3. Symmetriebeziehungen zwischen den Raumgruppen einiger Strukturtypen. Jeder Pfeil bedeutet den Übergang zu einer maximalen Untergruppe, welche entweder translationengleich (*t*), klassengleich (*k*) oder, als ein Spezialfall von klassengleich, äquivalent (*e*) mit der Raumgruppe ist. Die Zahl nach dem Buchstaben *t*, *k* oder *e* gibt den Index der Symmetriereduktion an. Vergrößerungen der Elementarzellen sind am Pfeil vermerkt.

Verteilung ist möglicherweise ein Grund dafür, dass im Ge_3Rh_5 -Typ keine A_3BX_5 -Verbindung kristallisiert. Ein weiterer Grund könnte der sein, dass im Ge_3Rh_5 -Typ ein Teil der Abstände der Beziehung $d_{\text{Ge-Ge}} = d_{\text{Rh-Rh}}$ genügen muss.

Durch Symmetriereduktion, bei der die Hälfte der Translationen in c -Richtung wegfällt (Verdopplung der c -Achse), gelangt man von der Raumgruppe $Pb3m$ zu den Raumgruppen $Pbnm$ bzw. $Pnam$.

Diese Symmetriereduktion bewirkt eine Aufspaltung der Punktlage $4(h)$ der Raumgruppe $Pb3m$ in zwei vierzählige Punktlagen in den Raumgruppen $Pbnm$ bzw. $Pnam$. Dadurch kann die Statistik der 'Tetraederkationenverteilung' aufgehoben werden. In der Fig. 2 sind die Strukturen der beiden ternären Verbindungen leicht idealisiert in Projektionen längs $[010]$ dargestellt.

Wie man sieht, ist die Anionenverteilung in beiden Strukturen identisch, ebenso die Auffüllung der Prismen mit ein- bzw. zweiwertigen Kationen. Der Unterschied zwischen beiden Strukturen besteht lediglich in der Anordnung der 'Tetraederatome' sowie der ein- bzw. zweiwertigen Kationen innerhalb der Waben.

Kürzlich erschien eine Publikation von Lemley, Jenks, Hoggins, Eliezer & Steinfink (1976), in der die Kristallstrukturen von Ba_3FeS_5 und $\text{Ba}_{15}\text{Fe}_7\text{S}_{25}$ mitgeteilt werden. Demnach ist Ba_3SiS_5 dem Ba_3FeS_5 isotyp. Die Verbindung $\text{Ba}_{15}\text{Fe}_7\text{S}_{25}$ lässt sich in das Gruppe-Untergruppe-Schema einfügen (s. Fig. 3). $\text{Ba}_{15}\text{Fe}_7\text{S}_{25}$ ($\cong \text{Ba}_3\text{Fe}_{1,4}\text{S}_5$) ist eine dem $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ -Typ eng verwandte Struktur. In der fünfmal so grossen Zelle ($a' = 5a$) nehmen die Barium- und Schwefelteilchen die Plätze der Ammonium- bzw. Chlorteilchen ein. Der Unterschied besteht darin, dass in der $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ -Struktur $\frac{1}{6}$ ($\cong 20/120$) der Tetraederplätze geordnet mit Zn besetzt werden, während in der $\text{Ba}_{15}\text{Fe}_7\text{S}_{25}$ -Struktur $28/120$ der Tetraederplätze geordnet besetzt werden. Wollte man $\text{Ba}_{15}\text{Fe}_7\text{S}_{25}$ in der kleinen $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ -Zelle beschreiben, so müsste man eine statistische Verteilung der Fe-Atome auf drei vierzählige Lagen annehmen.

6. Diskussion

Geordnet aufgefüllte 3636-Kagoménetzpackungen (Pearson, 1972) sind ein weit verbreitetes Bauprinzip. So lassen sich alle in dieser Arbeit besprochenen A_3BX_5 -Verbindungen (wobei B auch eine Leerstelle sein kann) beschreiben als aufgefüllte 3636-Kagoménetzpackungen der Teilchensorte X mit der Stapelfolge AA der Netze. Eine aufgefüllte Stapelfolge AB liegt etwa im BaNiO_3 -Typ vor, die Stapelfolge ABC wird z.B. in den Perowskiten realisiert (oder auch im NbO). Schliesslich liegt in den Pyrochloren eine gemischte Stapelfolge von 3636-Kagoménetzen und 3^6 -Netzen (eine Schicht einer dichtesten Packung) vor

Tabelle 4. Mittlere Bindungslängen der Prismen- und Wabenatome (\AA)

	Wabe	Prisma	Δ (%)
Ge_3Rh_5	2,513 (4)	2,584 (5)	2,8
Sb_3Ca_5	3,212 (2)	3,362 (2)	4,7
Ba_3SiS_5	3,215 (6)	3,391 (5)	5,5
Bi_3Y_5	3,143 (4)	3,305 (4)	5,2
$(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$	3,322 (7)	3,514 (8)	5,8

mit Folge $A\alpha\beta AB\alpha\gamma BC\gamma\alpha CA$ ($A, B, C = 3636$ -Kagoménetze: $\alpha, \beta, \gamma = 3^6$ -Netze).

In den Ge_3Rh_5 -, Bi_3Y_5 - und Sb_3Ca_5 -Typen kristallisieren jeweils eine Reihe intermetallischer Phasen. Bemerkenswert ist die Isotypie zwischen intermetallischen Verbindungen und ionogenen Verbindungen. So kristallisiert La_2SnS_5 (Jaulmes, 1974) im Ge_3Rh_5 -Typ, Y_2HfS_5 (Jeitschko & Donohue, 1975) im Sb_3Ca_5 -Typ.

Sowohl im Sb_3Ca_5 - als auch im Bi_3Y_5 -Typ besetzen die Sb- bzw. Bi-Atome jeweils eine vier- und eine achtzählige Punktlage. Die Atome der vierzähligen Punktlagen sind jeweils innerhalb der Waben angeordnet (A^W), während die Atome der achtzähligen Lagen jeweils die trigonalen Prismen besetzen (A^P). Eine genaue Betrachtung der Bindungsabstände der Prismen- und Wabenatome zeigt, dass die Bindungslängen zu den nächsten Gegenatomen (konventionell gemittelt) für die Wabenatome jeweils deutlich kleiner sind (Tabelle 4).

So ist es nicht erstaunlich, dass gemäss der Stöchiometrie $A_3X_5 \rightarrow A_2^P A^W X_5$ auch ternäre Verbindungen synthetisiert werden können, bei denen Prismen und Waben von verschiedenen Atomsorten besetzt werden, wobei das Prismenatom immer einen grösseren Radius als das Wabenatom hat. Gut belegte Beispiele sind Y_2HfS_5 , Gd_2ZrSe_5 , La_2ThS_5 und La_2ThSe_5 (Jeitschko & Donohue, 1975).

Um ein Verständnis für das Auftreten der $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ - und Ba_3FeS_5 -Struktur zu erhalten, wurde zunächst der Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE: Hoppe, 1970) der beiden Prototypen $\text{Ba}_3\text{SiS}_5^*$ und $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ berechnet und mit der Summe der Madelung-Anteile der Gitterenergien der binären Verbindungen verglichen (s. Tabelle 5).

Da die ternären Verbindungen eng verwandt sind, kann man vereinfachend annehmen, dass die Zusatzglieder zur Gesamtgitterenergie bei beiden Verbindungen gleich sind und damit Unterschiede der Bildungsenthalpien auf die Unterschiede im Madelung-Anteil der Gitterenergie zurückgeführt werden können (Hoppe, 1966).

Auffallend ist zunächst, dass MAPLE für beide Verbindungen deutlich grösser ist als für die Summe

* De FeS_2 , im Gegensatz zu Fe_2S_3 , nicht bekannt ist, wurde das Bariumthiosilikat als Vergleich herangezogen.

Tabelle 5. Madelung-Anteil der Gitterenergie für die realen und die idealisierten Strukturen von Ba_3Si_5 und $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$

Teilchen	ternär	binär	Δ (kJ mol ⁻¹)
Ba_3Si_5 (real)			
Ba ²⁺	4598	4561	+37
S ²⁻	8935	8943	-8
Si ⁴⁺	6722	6101	+621
Σ	20255	19605	+650 (\approx 3.3%)
$(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ (real)			
NH ₄ ⁺ *	1117	1080	+37
Cl ⁻	2139	2068	+71
Zn ²⁺	1618	1586	+32
Σ	4874	4734	+140 (\approx 3.0%)
Ba_3Si_5 (ideal)			
	gefundene Kationenverteilung		Kationenverteilung wie im $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$
Si ⁴⁺	6129		6033
S ²⁻	8621		8621
Ba(1) ²⁺ (Prisma)	2876		2876
Ba(2) ²⁺ (Wabe)	1876		1880
Σ	19502		19410
$(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ (ideal)			
	gefundene Kationenverteilung		Kationenverteilung wie im Ba_3Si_5
Zn ²⁺	1465		1486
Cl	2089		2089
N(1) ⁺ (Prisma)	695		695
N(2) ⁺ (Wabe)	461		452
Σ	4710		4722
Vergleich des Madelung-Anteils der Gitterenergie von SiSi_2 und ZnCl_2 mit den Werten für die Gitterenergie nach Kapustinski (kJ mol ⁻¹)			
	ZnCl_2		SiSi_2
Madelung-Anteil	2573		10482
Kapustinski†	2754		12826
Δ (kJ mol ⁻¹)	181 (\approx 7%)		2344 (\approx 22%)

Die Differenz Δ ist ein Mass für den kovalenten Anteil der Gitterenergie.

* Für NH₄⁺ wurde jeweils im Schwerpunkt des Stickstoffs eine positive Ladung angenommen.

† Bei der Berechnung nach Kapustinski wurde der Abstossterm nicht berücksichtigt.

der binären Verbindungen. Dies ist um so bemerkenswerter, als ein Vergleich der Molvolumina der ternären Verbindungen mit der Summe der Molvolumina der binären Verbindungen beim Ba_3Si_5 eine Kontraktion von ~ 9%, beim $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ dagegen eine Dilatation von ~ 8% zeigt.

Ferner fällt auf, dass im Ba_3Si_5 praktisch der gesamte Energiegewinn vom Silicium herrührt. Gemäss der 3. und 4. Regel von Pauling (1929) ist eine kantenverknüpfte SiSi_2 -Anordnung wesentlich ungünstiger als ein isoliertes SiSi_4 -Teilchen, d.h. die

SiSi_2 -Struktur ist eine elektrostatisch ungünstige Struktur. Ein Vergleich des MAPLE-Wertes von SiSi_2 mit dem Wert für die Gitterenergie nach Kapustinski (1933) zeigt diesen Sachverhalt sehr deutlich (Tabelle 5).

Um zu entscheiden, welcher Strukturtyp der elektrostatisch günstigere ist, wurde der Madelung-Anteil der Gitterenergie von Ba_3Si_5 im $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ -Typ berechnet [$a = 8,553$, $b = 9,527$, $c = 12,121$ Å, Parameter von $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$] und der von $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ im Ba_3Si_5 -Typ ($a = 12,625$, $b = 9,887$, $c = 8,716$ Å, Parameter von Ba_3Si_5). Es zeigte sich, dass der Silikattyp für beide Substanzen um jeweils rund 0.6% günstiger ist.

Dieser rechnerische Vergleich kann jedoch zu Fehlinterpretationen führen, da eine Reihe freier Lageparameter das eigentlich wirksame Prinzip überlagern können. Deshalb wurden beide Typen idealisiert. Dabei wurden die Anionen, welche die Prismen und Waben aufspannen, längs [010] übereinandergelegt. Die Anionen in den Waben haben jeweils die y -Parameter 0 und $\frac{1}{2}$, die Kationen in den Prismen haben ebenfalls die y -Parameter 0 und $\frac{1}{2}$ (vergl. Fig. 2). Mit dieser Idealisierung ist es möglich, die beiden Strukturtypen rechnerisch zu vergleichen (s. Tabelle 5).

Wie die Tabellen zeigen, ändern sich die MAPLE-Werte der Anionen und der Prismenkationen beim Wechsel der Kationenverteilung nicht, die Änderung für die Wabenkationen ist nur sehr klein.

Die Änderung der MAPLE-Werte für die Tetraederkationen zeigt deutlich, dass die Ba_3Si_5 -Struktur eine elektrostatisch günstigere Anordnung ist als die $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ -Struktur. Einen Hinweis auf diesen Befund liefert eine genaue Analyse der interatomaren Abstände. Danach sollte diejenige Struktur elektrostatisch günstiger sein, welche einen grösseren kürzesten Abstand der hochgeladenen Kationen (Zn²⁺, Si⁴⁺) ermöglicht. Im $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ ist der kürzeste Zn-Zn-Abstand 5,66 Å, während der kürzeste Si-Si-Abstand im Ba_3Si_5 6,09 Å beträgt, obwohl das Zinkat ein grösseres Molvolumen ($163,8 \times 10^3$ mm³) hat als das Silikat ($148,7 \times 10^3$ mm³).

Dass dennoch die Zinkatstruktur gebildet wird, hat möglicherweise seinen Grund darin, dass in den hier diskutierten Strukturen mit ein- und zweiwertigen Kationen *A* bzw. *B* die geringe Energiedifferenz zwischen den elektrostatischen Anteilen der beiden Strukturtypen von zusätzlichen Energieanteilen überspielt werden kann. Wasserstoffbrückenbindungen können nicht diese allein entscheidenden Energieanteile sein, wie die mit $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ isotypen Verbindungen Cs_3HgCl_5 (Clegg, Brown & Wilson, 1976) und Cs_3CoI_5 (Seifert & Stäudel, 1978) zeigen.

Die hier mitgeteilten Ergebnisse deuten darauf hin, dass von A_3BX_5 -Verbindungen mit hochgeladenem Kation *B* (+4), die in einer der beschriebenen Ge_3Rh_5 -Varianten kristallisieren, der Ba_3Si_5 -Typ bevorzugt wird.

In Übereinstimmung mit diesem Befund ist die Tatsache, dass $\text{Ba}_{15}\text{Fe}_7\text{S}_{25}$ (Fe mit der formalen Oxidationszahl + 2.86) nicht in einer Ba_3SiS_5 -Variante, sondern in einer $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ -Variante kristallisiert.

Literatur

- BÄRNIGHAUSEN, H. (1974). Privatmitteilung.
 BÄRNIGHAUSEN, H., KLEE, W. E. & WONDRAUSCHKE, H. (1975). *Symmetriebeziehungen zwischen verwandten Kristallstrukturen: Anwendungen der kristallographischen Gruppentheorie in der Kristallchemie*. An der Univ. Karlsruhe veranstalteter Kurs (unveröffentlichtes Manuskript).
 BILTZ, W. (1934). *Raumchemie der festen Stoffe*. Leipzig: Voss-Verlag.
 CLEGG, W., BROWN, M. L. & WILSON, L. J. A. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2905–2906.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). In *International Tables for X-ray Crystallography*. Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 DENT GLASSER, L. S. & GLASSER, F. P. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 453–454.
 HOPPE, R. (1966). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, 52–63.
 HOPPE, R. (1970). *Adv. Fluorine Chem.* **6**, 387–438.
 HOPPE, R. & MEHLHORN, B. (1976). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **425**, 200–208.
International Tables for X-ray Crystallography (1952). Bd. 1. Birmingham: Kynoch Press.
 JAULMES, P. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2283–2285.
 JEITSCHKO, W. & DONOHUE, P. C. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1890–1895.
 KAPUSTINSKI, A. (1933). *Z. Phys. Chem. Abt. B.* **22**, 257–260.
 KLUG, H. P. & ALEXANDER, L. (1944). *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1056.
 LEMLEY, J. T., JENKS, I. M., HOGGINS, I. T., ELIEZER, Z. & STEINFINK, H. (1976). *J. Solid State Chem.* **16**, 117–128.
 MARTÍNEZ-RIPOLL, M. & BRAUER, G. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1083–1087.
 MEERBURG, P. A. (1903). *Z. Anorg. Chem.* **37**, 199–221.
 PAULING, L. (1929). *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1010–1021.
 PEARSON, W. B. (1972). In *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*. New York: John Wiley.
 POWELL, H. M. & WELLS, A. F. (1935). *J. Chem. Soc. S.* 359–362.
 SEIFERT, H.-J. & STÄUDEL, L. (1978). *J. Solid State Chem.* **26**, 397–399.
 SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 751–767.
 WANG, Y., GABE, E. J., CALVERT, L. D. & TAYLOR, J. B. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1440–1445.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 525–532

Charge Density in Anhydrite, CaSO_4 .

II. Static Deformation Density Distributions from a Multipole Refinement

BY A. KIRFEL AND G. WILL

Mineralogisches Institut der Universität Bonn, Lehrstuhl für Kristallographie und Mineralogie, Poppelsdorfer Schloss, D-3500 Bonn, Federal Republic of Germany

(Received 18 August 1980; accepted 1 October 1980)

Abstract

Two multipole-expansion refinements have been performed on X-ray data up to $s = 1.078 \text{ \AA}^{-1}$ obtained from a natural anhydrite specimen. In the first refinement ($R_w = 0.0116$) the standard crystallographic parameters have been varied along with the multipole coefficients leading to a static ($X-X$) deformation density distribution. The second refinement ($R_w = 0.0138$) has been performed with fixed positional and thermal parameters from neutron diffraction data up to $s = 1.01 \text{ \AA}^{-1}$. The resultant multipole expansion can be regarded as describing a static ($X-N$) deformation density distribution. Both expansions are compared

with our previous dynamic ($X-X$) and ($X-N$) deformation densities. The interesting sections are discussed in terms of the information concerning bond-induced charge redistributions in the electron shells. With crystal neutrality imposed, a charge analysis of both refinements confirms the Ca cation to be twofold positive, and hence the anion to be $[\text{SO}_4]^{2-}$. The observation of a dipole moment of the anion is discussed.

Introduction

In a previous paper (Kirfel & Will, 1980a), hereafter referred to as part I, we described X-ray and neutron