

$\text{Eu}_3\text{Sn}_5\text{S}_{12}$ (Jaulmes & Julien-Pouzol, 1977a) et dans $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ (Jaulmes & Julien-Pouzol, 1977b).

L'atome de soufre S(6) échange des liaisons avec deux atomes de soufre S(5). Comme le site de l'atome S(6) n'est qu'à moitié rempli, le losange S(5)–S(6)–S'(5)–S'(6) se réduit à un pont S(5)–S(6)–S'(5) entre les polyèdres de coordinence des atomes d'europium. Ce pont S(5)–S(6)–S'(5) a un angle S(5)–S(6)–S'(5) égal à $113,1^\circ$ et des distances S(5)–S(6) égales à 2,06 Å, valeurs en accord avec celles rencontrées dans les chaînes de soufre des polysulfures.

Conclusion

En conclusion, la structure décrite ici présente les caractères suivants:

(1) L'étain occupe deux sites tétraédriques. Les distances Sn–S, caractéristiques de l'étain à la valence quatre sont très homogènes pour le premier site, très contrastées pour le second où le métal est déplacé presque jusqu'à atteindre une des arêtes du tétraèdre. La distance entre les deux sites ne peut être conciliée avec leur occupation simultanée par de l'étain. Chacun est exactement à demi occupé.

(2) Deux types d'atomes de soufre sont présents. Les uns S(1) à S(4) peuvent être assimilés à des anions S^{2-} . Les autres, S(5) et S(6), constituent des chaînons S(5)–S(6)–S(5). Ces chaînons possèdent les grandeurs caractéristiques (distances interatomiques et angle) des chaînons S_3^{2-} des polysulfures.

(3) Les atomes d'europium occupent deux sites cristallographiquement distincts mais géométriquement identiques. L'équilibre des charges entre les anions S^{2-} [S(1) à S(4)], les anions S_3^{2-} [S(5) et S(6)], et les cations, conduit à attribuer à l'europium la valence

deux. Ceci est en accord, d'une part, avec les distances interatomiques observées, d'autre part, avec le fait qu'une combinaison isotope ait pu être obtenue avec le strontium.

Il s'agit dans cette structure d'un exemple assez rare de polysulfure à deux cations. Il s'y manifeste à la fois la stabilité de l'état +4 de l'étain et celle de l'état +2 de l'europium en face de groupements polysulfures.

Ce composé ne correspond donc pas à la composition qui lui a été antérieurement attribuée, erreur due à la non-observation de l'atome de soufre S(6) et à l'ignorance du groupement polysulfure (Flahaut *et al.*, 1979).

Nous tenons à remercier M Le Professeur R. Chevalier, du Laboratoire de Physique des Matériaux de l'Université de Clermont II, qui a très aimablement fait les mesures sur le diffractomètre de son laboratoire.

Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* A31, 417–425.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* A27, 683–684.
 FLAHAUT, J., LARUELLE, P., GUITTARD, M., JAULMES, S., JULIEN-POUZOL, M. & LAVENANT, C. (1979). *J. Solid State Chem.* 29, 125–136.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–376.
 GUITTARD, M., LAVENANT, C. & PALAZZI, M. (1978). *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. C.* 278, 239.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 JAULMES, S. & JULIEN-POUZOL, M. (1977a). *Acta Cryst.* B33, 1191–1193.
 JAULMES, S. & JULIEN-POUZOL, M. (1977b). *Acta Cryst.* B33, 3898–3901.

Acta Cryst. (1982). B38, 82–85

Verfeinerung der Kristallstruktur von synthetischem Teepleit

VON H. EFFENBERGER

Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien, Dr-Karl-Lueger Ring 1, A-1010 Wien, Österreich

(Eingegangen am 9. Februar 1981; angenommen am 15. Juni 1981)

Abstract

The crystal structure of $\text{Na}_2\text{Cl}[\text{B}(\text{OH})_4]$ [$a = 7.260$ (2), $c = 4.847$ (2) Å, space group $P4/nmm$, $Z = 2$] was refined to $R = 0.037$ for 218 observed reflections. The

0567-7408/82/010082-04\$01.00

crystal structure is characterized by $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ groups, which are connected to edge-sharing $\text{Na}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$ octahedra. The H atoms were located by least-squares refinement according to the geometry of the structure; Cl is the acceptor of four (very weak) H bridges.

© 1982 International Union of Crystallography

Einleitung

Synthese, Morphologie sowie die prinzipielle Kristallstruktur von Teepleit wurde von Fornaseri (1949) veröffentlicht. Da diese Strukturbestimmung den heutigen Anforderungen nicht mehr entspricht und insbesondere die genauere Untersuchung des $[\text{B}(\text{OH})_4]$ -Tetraeders mit einer Lokalisation der Wasserstoffatome von kristallchemischem Interesse war, schien eine moderne Verfeinerung angebracht.

Experimentelles und Verfeinerung der Kristallstruktur

Die für die Untersuchungen verwendeten Kristalle wurden aus einer wässrigen Lösung von Borax, NaOH und NaCl im Molverhältnis 1:2:4, die am Wasserbad bei 333 K zum Eindunsten gebracht wurde, erhalten (Fornaseri, 1949). Dabei entstanden Kristalle von Teepleit bis zu einer Grösse von wenigen mm Kantenlänge; als Begrenzung wurden hauptsächlich die Formen $\{100\}$, $\{110\}$ and $\{001\}$ beobachtet.

Weissenberg-Filmaufnahmen (Drehachsen $\{100\}$ und $\{001\}$) bestätigten Laue-Symmetrie und Auslöschungsgesetz sowie die Gittermetrik. Genauere Gitterparameter wurden durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate aus neun 2θ -Werten einer Pulverdiffraktometeraufnahme bestimmt. Dabei diente $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [$a = 7,8568$ (2) Å; Swanson, Gilfrich & Ugrinic, 1955] als interner Standard. Die Kristalldaten von Teepleit sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Für die Bestimmung der Röntgenbeugungsintensitäten wurde ein Kristall mit den Dimensionen $0,4 \times 0,4 \times 0,3$ mm verwendet, der von Flächen der Formen $\{110\}$ und $\{001\}$ begrenzt war. Die Daten wurden auf einem automatischen Zweikreisdiffraktometer (Stoe-Stadi-2) mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) im ω -scan bis $\sin \theta/\lambda = 0,7 \text{ \AA}^{-1}$ bei Drehung um $\{001\}$ gesammelt. Die Absorption wurde gemäss der Kristallgestalt, die Lorentz- und Polarisationsfaktoren in der üblichen Weise berücksichtigt. Von den 233 möglichen, symmetrieunabhängigen Reflexen hatten 226 ein $F_o > 0$; als beobachtet wurden 218 Reflexe mit $F_o > 5\sigma(F_o)$

Tabelle 1. Kristalldaten von Teepleit

Werte nach Fornaseri (1949) in eckigen Klammern.

$$\begin{aligned} a \text{ (\AA)} &= 7,260 \text{ (2) } [7,28] \\ c \text{ (\AA)} &= 4,847 \text{ (2) } [4,84] \\ V \text{ (\AA}^3\text{)} &= 255,5 \text{ (2)} \\ c/a &= 0,6676 \text{ (3)} \\ Z &= 2[\text{Na}_2\text{Cl}|\text{B}(\text{OH})_4] \end{aligned}$$

Raumgruppe: $P4/nmm$ (D_{4h}^1) (Nr. 129)

$\mu_{\text{MoK}\alpha}$ (mm^{-1}) = 0,77

ρ_m (Mg m^{-3}) = 2,076 [für natürliches Material; ohne Fehlerangabe Gale, Foshag & Vonsen (1939)]

ρ_x (Mg m^{-3}) = 2,070

Tabelle 2. Atom- und Temperaturparameter von Teepleit

Die Standardabweichungen sind in Einheiten der letzten Stellen in runden Klammern angegeben. Ursprung der Elementarzelle in $2/m$.

$$B_{\text{aq}} = (B_{11} + B_{22} + B_{33})/3.$$

	Punkt- lage	Punkt- symmetrie	x	y	z	B_{aq}/B (Å ²)
Na	4(e)	$2/m$	0	0	$\frac{1}{2}$	1,26 (7)
Cl	2(c)	$4mm$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,7331 (3)	1,06 (5)
B	2(a)	$42m$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	0,77 (13)
O	8(i)	m	$\frac{1}{4}$	-0,0881 (3)	0,1857 (4)	1,05 (8)
H	8(i)	m	$\frac{1}{4}$	0,006 (7)	0,072 (11)	0,5 (10)

gewertet und für die Strukturverfeinerung verwendet. Die Streukurven wurden aus den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) entnommen, ebenso die Werte f' und f'' .

Für die Strukturverfeinerung selbst wurde (mit Ausnahme der H-Position) von den Ortsparametern nach Fornaseri (1949) ausgegangen. Eine Differenzfouriersumme zeigte die Lage von Wasserstoff. Bei der Verfeinerung der Ortsparameter, der anisotropen Temperaturparameter (Wasserstoff isotrop) und des Parameters der sekundären Extinktion (Zachariasen, 1967) nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) wurde für die Reflexe mit $F_o > 5\sigma(F_o)$ ein konventioneller R -Wert von 0,037 erreicht, während für die 226 Reflexe mit $F_o > 0$ der R -Wert 0,042 beträgt.* Der maximale Korrekturfaktor für die Extinktion eines F_c 's war 0,482. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung wurden in Tabelle 2 zusammengefasst.

Diskussion der Kristallstruktur

Eine Projektion der Kristallstruktur ist in Fig. 1 dargestellt. Die in Tabelle 3 angeführten interatomaren Abstände und Bindungswinkel entsprechen der üblichen kristallchemischen Erfahrung. Die Atomlagen stimmen gut mit den Angaben von Fornaseri (1949) überein; gegenüber seiner Struktur beträgt die räumliche Verschiebung von Chlor 0,033 Å, von Sauerstoff 0,077 Å.

Bor ist von vier OH-Gruppen umgeben; die dabei gebildeten Tetraeder werden über Natrium und Chlor zu einem Gerüst verknüpft. Die $[\text{B}(\text{OH})_4]$ -Gruppen sind parallel $\{001\}$ etwas gestreckt, der Mittelwert der O—B—O-Bindungswinkel entspricht mit $109,50^\circ$ gut

* Die Liste der Strukturparameter und die Tabelle der anisotropen Temperaturparameter sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36292: 4 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

dem eines idealen Tetraeders, wie generell bei $[B(OH)_4]$ -Gruppen beobachtet wurde (vgl. Tabelle 4). Die B–O-Abstände sind symmetriebedingt gleich lang. Sie gehören zu den längsten mittleren B–O-Abständen der in der Literatur bekannten $[B(OH)_4]$ -Gruppen.

Die Wasserstoffposition konnte Fornasari (1949) verständlicherweise nicht lokalisieren. Er diskutierte für

sie aus kristallchemischen Überlegungen die Punktlagen 8(i) und 8(g). Erst im Rahmen dieser Arbeit wurde die Punktlage 8(i) für Wasserstoff röntgenographisch belegt. Die Strukturbestimmung ergab einen O–H-Abstand von 0,88 Å, was mit röntgenographisch bestimmten OH-Gruppen – im Gegensatz zu den aus Neutronenbeugungsmessungen (Baur, 1969)

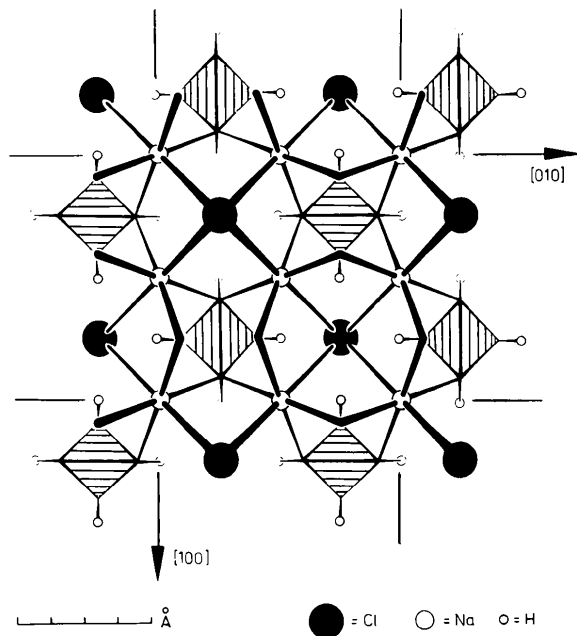


Fig. 1. Projektion der Kristallstruktur von Teepleit parallel $[001]$. Die Borattetraeder sind durch Schraffen gekennzeichnet.

Tabelle 3. *Interatomare Abstände (Å) und Bindungswinkel (°) für Teepleit*

Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen.

		Liganden	Abstand	Winkel am Zentralatom	
Koordinationspolyeder von Natrium					
Na	Cl	2.805 (1) (2×)	Cl–O (4×)	3,615 (3)	86,57 (5)
Na	O	2.454 (1) (4×)	Cl–O (4×)	3,836 (1)	93,43 (5)
			O–O (2×)	3,471 (2)	90,01 (7)
			O–O (2×)	3,471 (2)	89,99 (7)
Koordinationspolyeder von Chlor					
Cl	Na	2.805 (1) (4×)	Na–Na (4×)	3,630 (1)	80,66 (3)
Cl	H	2.42 (5) (4×)	Na–H (8×)	3,31 (4)	78 (1)
			H–H (4×)	2,51 (5)	62 (1)
Koordinationspolyeder von Bor					
B	O	1.481 (2) (4×)	O–O (2×)	2,351 (3)	105,11 (11)
			O–O (4×)	2,450 (3)	111,69 (6)
Koordination von Sauerstoff					
O	Na	2.454 (1) (2×)	Na–Na (1×)	3,630 (1)	95,38 (7)
O	B	1.481 (2) (1×)	Na–B (2×)	3,530 (1)	125,75 (6)
O	H	0.88 (5) (1×)	Na–H (2×)	2,76 (4)	101 (2)
			B–H (1×)	1,89 (5)	104 (3)
Wasserstoffbrücke					
H	O	0.88 (5) (1×)	O–Cl (1×)	3,292 (2)	176 (3)
H	Cl	2.42 (5) (1×)			

Tabelle 4. *Vergleich von $[B(OH)_4]^-$ -Gruppen*

In eckigen Klammern sind die Mittelwerte im jeweiligen Tetraeder gegeben. In den mit* gekennzeichneten Substanzen ist die Position des Wasserstoffs röntgenographisch belegt.

Name	Formel	B–O (Å)	O–B–O (°)	Literatur
Bandyolith	$CuCl[B(OH)_4]$	1,42 (5) (4×)	108–113 (3) 109,4	Collin (1951), Fornasari (1950)
Cahnit	$Ca_3[AsO_4][B(OH)_4]$	1,47 (1) (4×)	109–110 (1) 109,5	Prewitt & Buerger (1961)
Frolovit	$Ca[B(OH)_4]_2^*$	B(1) 1,472–1,486 (3) 1,477	105,4–111,9 (1) 109,43	Simonov, Kazanskaya, Egorov-Tismenko, Zhelezin & Belov (1976)
	$\alpha-Ca[B(OH)_4]_2$	B(2) 1,468–1,499 (3) 1,482	108,2–111,3 (1) 109,46	
		1,33–1,55 (4) 1,433	101–115 (2) 109,5	Zeigan (1967)
Hexahydroborit	$Ca[B(OH)_4]_2 \cdot 2H_2O^*$	1,467–1,504 (4) 1,477	104,7–113,4 (2) 109,43	Simonov, Yamnova, Kazanskaya, Egorov-Tismenko & Belov (1976), Sedlacek & Dornberger-Schiff (1971)
Kalborcit	$K_4[Al_2Si_6O_{20}][B(OH)_4]Cl^*$	1,436 (12) (4×)	109,2–109,6 (6) 109,47	Malinovskij & Belov (1980)
Seamanit	$Mn_3(OH)_2[B(OH)_4][PO_4]$	1,477–1,509 (6) 1,466	106,9–110,4 (5) 109,47	Wang (1971), Moore & Ghose (1971)
Sulfoborit	$Mg_3(OH)_2[SO_4][B(OH)_4]_2$	1,426–1,501 (6) 1,473	107,4–111,5 (3) 109,47	Iorysh, Rumanova & Belov (1976),
Teepleit	$Na_3Cl[B(OH)_4]^*$	1,481 (2) (4×)	105,1–111,7 (1) 109,50	diese Arbeit

gefundenen Werten – übereinstimmt (vgl. u.a. Sahl, 1980).

Zur weiteren Untersuchung der Wasserstoffbrückenbindung wurde von einem Einkristall eine Platte nach (100) geschliffen und mit einem rechnergesteuerten Infrarot-Spektrophotometer 580 B, Perkin Elmer, untersucht. Die breite Absorptionsbande bei 350 mm^{-1} ist offenbar der O–H-Streckfrequenz zuzuordnen. Ihre Frequenz deutet auf die wahrscheinlich nur sehr schwache Wechselwirkung zwischen dem OH-Dipol und Chlor [der Abstand O–H...Cl ist mit $3,292\text{ \AA}$ für eine Wasserstoffbrücke zwischen Sauerstoff und Chlor relativ lang (Baur, 1969)]. Bei einer Untersuchung mit polarisierter IR-Strahlung konnte ein schwacher Pleochroismus dieser Absorptionsbande beobachtet werden. Die Absorption ist bei Schwingung des elektrischen Vektors E parallel [010] grösser als bei Schwingung parallel [001]. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Strukturverfeinerung insofern überein, als der Winkel zwischen dem OH-Dipol und [010] 39° beträgt.

Chlor sitzt an der Spitze einer tetragonalen Pyramide, deren Basis von vier Natrium gebildet wird. Vier Wasserstoffe ergänzen die Koordination des Chlor zu einem tetragonalen Antiprisma. Chlor als Akzeptor von vier Wasserstoffbrückenbindungen kennt man z.B. auch von Aubertit, $\text{AlCuCl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (Ginderow & Cesbron, 1979) oder von Tunisit, $\text{NaCa}_2\text{Al}_4(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_8\text{Cl}$ (Effenberger, Kluger, Pertlik & Zemann, 1981a,b).

Natrium ist von vier koplanaren Sauerstoffen und zwei Chlor verzerrt oktaedrisch umgeben. Die $[\text{Na}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]$ sind über je vier Kanten verknüpft.

Sauerstoff ist verzerrt tetraedrisch von zwei Natrium, einem Bor und einem Wasserstoff koordiniert, wobei der Winkel Na–O–Na deutlich kleiner ist als die übrigen Bindungswinkel am Sauerstoff; die Koordinationspolyeder dieser beiden Natrium sind über eine Kante verknüpft.

Herrn Professor Dr J. Zemann danke ich für zahlreiche Diskussionen, Herrn Doz. Dr A. Beran für seine Hilfe bei den IR-Untersuchungen und Herrn Doz. Dr F. Pertlik für mannigfache Hilfe. Es wurden Rechenprogramme von Prewitt (1966) und Sheldrick (1976) verwendet, die von den Herrn Dr K. Mereiter bzw. Dr R. Fischer für eine Cyber-720 adaptiert wurden. Die notwendige Rechenzeit stellte das Interuni-

versitäre Rechenzentrum Wien zur Verfügung; der Fond zur Förderung der wissenschaftlichen Arbeiten unterstützte diese Arbeit (Projekt Nr. 3735), ebenso die Hochschuljubiläumstiftung der Stadt Wien.

Literatur

- BAUR, W. H. (1969). *Handbook of Geochemistry*. Bd. 11/1. *Hydrogen – Crystal Chemistry*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag.
- COLLIN, R. L. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 204–209.
- EFFENBERGER, H., KLUGER, F., PERTLIK, F. & ZEMANN, J. (1981a). *Z. Kristallogr.* **156**, 31.
- EFFENBERGER, H., KLUGER, F., PERTLIK, F. & ZEMANN, J. (1981b). *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **28**, 65–77.
- FORNASERI, M. (1949). *Period. Mineral.* **18**, 103–127.
- FORNASERI, M. (1950). *Period. Mineral.* **19**, 157–182.
- GALE, W. A., FOSHAG, W. F. & VONSEN, M. (1939). *Am. Mineral.* **24**, 48–52.
- GINDEROW, P. D. & CESBRON, F. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2499–2502.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- IORYSH, Z. I., RUMANOVA, I. M. & BELOV, N. V. (1976). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **228**, 1076–1079.
- MALINOVSKIJ, YU. A. & BELOV, N. V. (1980). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **252**, 611–615.
- MOORE, P. B. & GHOSE, S. (1971). *Am. Mineral.* **56**, 1527–1538.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS5. Structure Factor Least-Squares Program*.
- PREWITT, C. T. & BUERGER, M. J. (1961). *Am. Mineral.* **46**, 1077–1085.
- SAHL, K. (1980). *Z. Kristallogr.* **152**, 13–21.
- SEDLACEK, P. & DORNBERGER-SCHIFF, K. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1532–1541.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX 76*. Programme für die Strukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.
- SIMONOV, M. A., KAZANSKAYA, E. V., EGOROV-TISENKO, YU. K., ZHELEZIN, E. P. & BELOV, N. V. (1976). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **230**, 91–94.
- SIMONOV, M. A., YAMNOVA, N. A., KAZANSKAYA, E. V., EGOROV-TISENKO, YU. K. & BELOV, N. V. (1976). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **228**, 1337–1340.
- SWANSON, H. E., GILFRICH, N. T. & UGRINIC, G. M. (1955). *Natl Bur. Stand. (US) Circ.* **5**, 36–37.
- WANG, N. (1971). *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **S**, 315–325.
- ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558–564.
- ZEIGAN, D. (1967). *Z. Chem.* **7**, 241–242.