

Über die Kristallstruktur des Rhodonits (Mn, Ca)SiO₃

VON FRIEDRICH LIEBAU UND WALTRAUD HILMER
UNTER MITARBEIT VON GERHARD LINDEMANN

*Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof,
Deutschland*

(Eingegangen am 4. August 1958)

Rhodonite crystals are triclinic with $a = 6.68$, $b = 7.66$, $c = 12.20 \text{ \AA}$, $\alpha = 111.1^\circ$, $\beta = 86.0^\circ$, $\gamma = 93.2^\circ$ and 10 formula units in the unit cell. The determination of the structure was carried out by means of Patterson, Fourier and difference syntheses and by the trial and error method. SiO₄-tetrahedra form chains parallel [001], the period of which contains five tetrahedra. Layers of chains alternate with layers of cations parallel (110). The structure is similar to that of sodium polyarsenate (NaAsO₃)_x and β -wollastonite CaSiO₃ and explains that γ -MnSiO₃ can contain not more than about 20 mol. % CaSiO₃ in solid solution.

Einleitung

Im Verlauf einer in unserem Institut durchgeführten systematischen Untersuchung der Verbindungen des Formeltyps ABX_3 , deren Anionen aus tetraedrischen BX_4 -Einheiten aufgebaut sind (Silikate, Germanate, Phosphate, Arsenate, Fluoberyllate), ergab sich die Frage nach den Strukturen von Rhodonit (Mn,Ca)SiO₃ und Pyroxmangit (Mn, Fe, Ca, Mg)SiO₃, über die bisher noch keine begründeten Angaben vorlagen. Die Grösse ihrer Kationen, die den Anionentyp von Silikaten der Formel $MeSiO_3$ wesentlich mitbestimmt (Liebau, 1956a), liess uns vermuten, dass beide zu den Inosilikaten mit kettenförmigen Anionen gehören. Ein Vergleich ihrer Gitterkonstanten (Tabelle 1) und Spaltbarkeiten mit denjenigen des β -Wollastonits liess ausserdem vermuten, dass die Ketten im Rhodonit und im Pyroxmangit parallel der c -Achse verlaufen. Die Anzahl der Formeleinheiten in der Zelle und die Länge der c -Achsen dieser beiden Silikate liessen auf die Existenz von Fünfer- bzw. Siebenerketten schliessen, also von Ketten mit 5 bzw. 7 SiO₄-Tetraedern in der Kettenperiode:

$$\begin{aligned} c_{\text{Rhod.}}(\text{Fünferkette?}) &\simeq b_{\text{Wollast.}}(\text{Dreierkette}) + c_{\text{Diopsid}}(\text{Zweierkette}) \\ 12,20 \text{ \AA} &\simeq 7,32 \text{ \AA} + 5,24 \text{ \AA} = 12,56 \text{ \AA} \\ c_{\text{Pyroxm.}}(\text{Siebenerkette?}) &\simeq c_{\text{Rhod.}}(\text{Fünferkette?}) + c_{\text{Diopsid}}(\text{Zweierkette}) \\ 17,45 \text{ \AA} &\simeq 12,20 \text{ \AA} + 5,24 \text{ \AA} = 17,44 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Diese Überlegungen gestatteten jedoch keinerlei Aussagen über die genauere Gestalt dieser Ketten.

Zur Prüfung unserer Vermutung über die Strukturen

von Rhodonit und Pyroxmangit wurden die Kristallstrukturbestimmungen beider Silikate durchgeführt. Über die Untersuchung des Rhodonits wird in der vorliegenden Arbeit berichtet; die Ergebnisse der Strukturermittlung des Pyroxmangits werden gesondert mitgeteilt (Liebau, 1959).

Experimentelles

Zur Untersuchung wurden Einkristalle eines Rhodonits von Franklin, New Jersey, der chemischen Zusammensetzung 4,03 MnO.0,97 CaO.5 SiO₂ verwendet. Es wurden Drehkristallaufnahmen um [100], [010], [001] und $[\bar{1}01]$ und Weissenbergdiagramme der ($hk0$)-, ($h0l$)-, ($0kl$)-, ($1kl$)- und ($2kl$)-Reflexe mit Cu K -Strahlung angefertigt. Die Intensitäten der Reflexe wurden durch visuellen Vergleich ihrer Schwärzungen mit denjenigen einer Vergleichsskala bestimmt und der Polarisations- und Lorentzfaktor nach den üblichen Methoden berücksichtigt.

Für die triklone Elementarzelle des Rhodonits wurden die in Tabelle 1 angegebenen Gitterkonstanten ermittelt, die in guter Übereinstimmung mit den

von Richmond (1942) gefundenen Werten sind. Mit der pyknometrisch bestimmten Dichte 3,65 g.cm.⁻³ (20 °C.) ergibt sich die Zahl der Formeleinheiten

Tabelle 1. Vergleich der Gitterkonstanten von β -Wollastonit, Rhodonit und Pyroxmangit

Silikat	Gitterkonstanten (Å)					Z	Literatur	
β -Wollastonit	$a = 7,94$	$b = 7,32$	$c = 7,07$	$\alpha = 90,0$	$\beta = 95,4$	$\gamma = 103,4$	6	Buerger (1956)
Rhodonit	$b = 7,66$	$c = 12,20$	$a = 6,68$	$\beta = 86,0$	$\gamma = 93,2$	$\alpha = 111,1$	10	Hilmer, Liebau, Thilo, Dornberger (1956)
Pyroxmangit	$b = 7,55,$	$c = 17,45$	$a = 6,67,$	$\beta = 84,0$	$\gamma = 94,3$	$\alpha = 113,7$	14	Liebau (1957a)

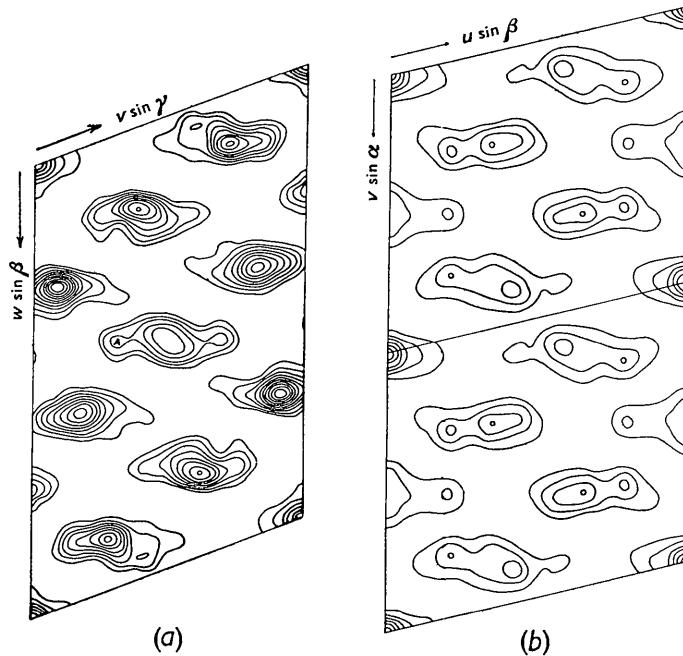


Fig. 1. Vergleich der zugespitzten Pattersonprojektionen (a) $P(v, w)$ des Rhodonits, (b) $P(u, v)$ des $(\text{NaAsO}_3)_x$. Beim Ursprung ist nur jede zweite Höhenschichtlinie eingezeichnet.

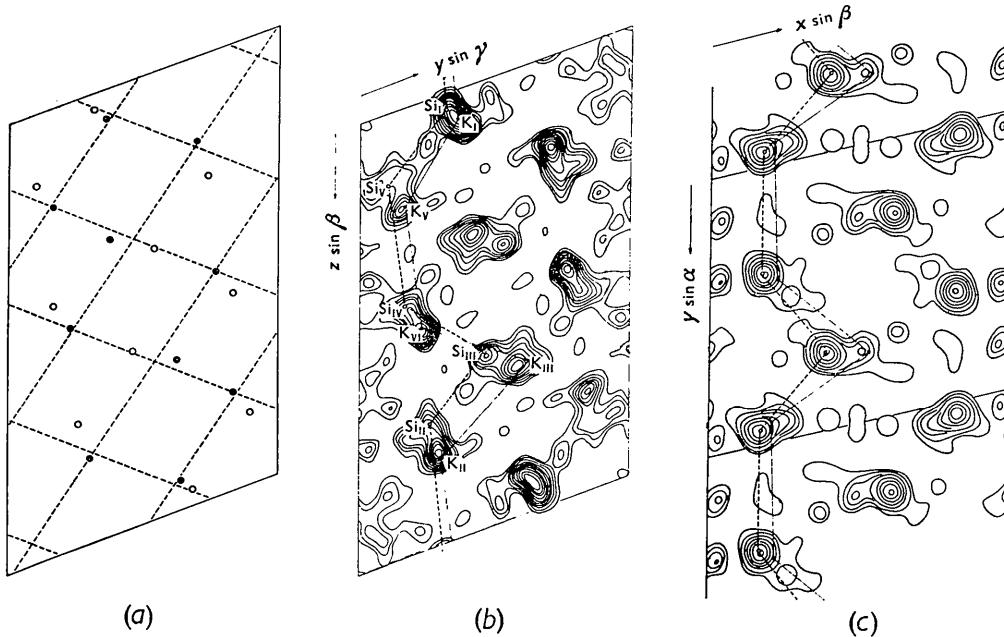


Fig. 2. (a) Das von den Kationen und Siliciumatomen gebildete 'Untergitter' der (y, z) -Projektion des Rhodonits, (b) $\rho(y, z)$ des Rhodonits, (c) $\rho(x, y)$ des $(\text{NaAsO}_3)_x$.

$(\text{Mn, Ca})\text{SiO}_3$ zu $Z = 9,95 \approx 10$. Die statistische Methode von Howells, Phillips & Rogers (1950) liess wegen der auf S. 184 diskutierten anormalen Intensitätsverteilung keine sichere Entscheidung über die Existenz eines Symmetriezentrums zu. Da die Prüfung auf Piezoelektrizität negativ verlief, wurde die Raumgruppe $P\bar{1}$ angenommen.

Bestimmung der Kristallstruktur

1) Projektion auf die (y, z) -Ebene

Zunächst wurde eine zugespitzte Pattersonprojektion $P(v, w)$ (Fig. 1(a)) mit den 124 zur Verfügung stehenden von Null verschiedenen Fourierkoeffizienten $|F|^2/(\sum f_j)^2$ berechnet. Dazu wurden die in den

Internationale Tabellen (1935) für Mangan, Calcium, Silicium und Sauerstoff angegebenen Atomformfaktoren verwendet. Für die Kationen wurde entsprechend der chemischen Analyse des verwendeten Rhodonits

$$f_{\text{Kat}} = (4,03f_{\text{Mn}^{2+}} + 0,97f_{\text{Ca}^{2+}})/5$$

angesetzt. Die Projektion $P(v, w)$ des Rhodonits wurde mit dem zugespitzten $P(u, v)$ des Natriumpolyarsenats (NaAsO₃)_x (Fig. 1(b)), dessen Struktur wir zuvor bestimmt hatten (Liebau, 1956b) verglichen. Die grosse Ähnlichkeit dieser Projektionen deutete darauf hin, dass beide Verbindungen ähnliche Strukturen haben müssten und erwies sich als grosse Hilfe bei der Strukturermittlung des Rhodonits.

Eine unter Verwendung des Maximums A (Fig. 1(a)) gezeichnete Minimumfunktion (Buerger, 1951) lieferte erste Parameter für die Kationen und Siliciumatome. Mit Hilfe dieser Atomlagen wurden die Vorzeichen der stärksten (0kl)-Reflexe bestimmt und eine erste Elektronendichteprojektion $\rho(y, z)$ berechnet, die sich nur unwesentlich von der in Fig. 2(b) abgebildeten unterscheidet. Diese Projektion zeigte, dass die Kationen und Si-Atome ähnlich wie die Na- und As-Atome in der entsprechenden Projektion $\rho(x, y)$ des (NaAsO₃)_x (Fig. 2(c)) paarweise dicht beieinander liegen, wodurch die Verfeinerung der Parameter behindert wird.

Noch eine andere Besonderheit der Struktur des Rhodonits wirkte sich erschwerend auf die Strukturanalyse aus. Wie Fig. 2(a) und (b) zeigen, liegen die von den Kationen und Si-Atomen herrührenden Maxima nahezu auf einem 'Untergitter'. Das hat zur Folge, dass einige wenige von diesem Untergitter herrührende Reflexe (z. B. 0 $\bar{2}$ 4, 013, 0 $\bar{1}$ 7) sehr stark

Tabelle 2. Beobachtete Strukturformfaktoren der (h0l)- und (0kl)-Reflexe

Die $|F_o|$ sind nach ihrer Grösse in Gruppen eingeteilt

$ F_o $	Anzahl der Reflexe in %	
	h0l	0kl
0-1	29,9	50,3
1-2	17,4	15,3
2-3	21,8	19,3
3-4	7,6	5,8
4-5	6,5	3,1
5-6	4,3	3,7
6-7	4,9	0,9
7-8	3,3	—
8-9	1,7	0,4
9-10	—	—
10-11	1,1	—
11-12	0,5	0,4
12-13	—	0,4
13-14	—	0,4
14-15	0,5	—
15-16	—	—
16-17	0,5	—
Zahl der Reflexe	184	223

sind, während zu den übrigen Reflexen nur die leichteren, weniger regelmässig angeordneten Sauerstoffatome und die geringen Abweichungen der K- und Si-Lagen von den Schnittpunkten des Untergitters beitragen. Diese zweite Gruppe von Reflexen hat daher nur sehr geringe Intensitäten im Vergleich zu den 'Untergitter-Reflexen'. Um diese anormale Intensitätsverteilung zu veranschaulichen, sind in Tabelle 2 die (0kl)- und die (h0l)-Reflexe nach der Grösse ihrer $|F_o|$ -Werte zusammengestellt. Nur 1,6% der (0kl)-Reflexe besitzen einen $|F_o|$ -Wert, der grösser ist als die Hälfte des maximalen $|F_o|$ -Wertes. Es ist sehr

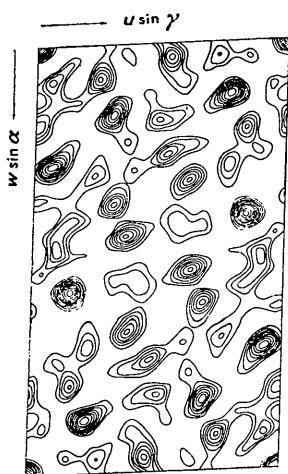


Fig. 3. Zugespitzte Pattersonprojektion $P(u, w)$ des Rhodonits. Beim Ursprung ist nur jede zweite Höhen-schichtlinie eingezeichnet.

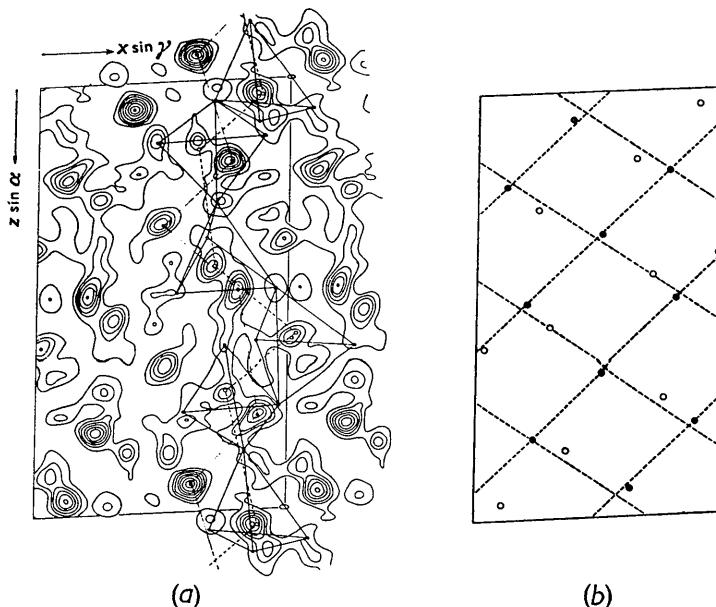


Fig. 4. (a) Elektronendichteprojektion $\rho(x, z)$ des Rhodonits. (b) Das von den Kationen und Siliciumatomen gebildete 'Untergitter' dieser Projektion.

leicht, die Vorzeichen der grossen F_o zu finden; da jedoch nur sehr wenige $|F_o|$ -Werte mittlerer Grösse vorhanden sind, gelang es uns nicht, die Phasen der vielen kleinen und sehr kleinen $|F_o|$ -Werte mit Sicherheit zu bestimmen. Die letzte mit 41 Struktur-faktoren berechnete Elektronendichteprojektion $\rho(y, z)$, die in Fig. 2 mit $\rho(x, y)$ des $(\text{NaAsO}_3)_x$ (Liebau, 1956b) verglichen ist, lässt daher nur die ungefähre Lage der Kationen und Siliciumatome erkennen.

2) Projektion auf die (x, z) -Ebene

Mit den 133 beobachteten $(h0l)$ -Reflexen wurde eine zugespitzte Pattersonprojektion $P(u, w)$ berechnet (Fig. 3). Aus Minimumfunktionen wurden x -Parameter der Kationen und Si-Atome ermittelt, die zur Berechnung einer ersten Elektronendichteprojektion $\rho(x, z)$ dienten. In dieser Projektion liegen, ähnlich wie in der (y, z) -Projektion, die schweren Atome angenähert auf einem 'Untergitter' (Fig. 4(b)), so dass auch hier die Verfeinerung der Parameter dieser Atome und die Auffindung der Sauerstoffatome sehr erschwert waren. Mit Hilfe von Differenzsynthesen und nach der trial-and-error-Methode wurden die Atomkoordinaten verfeinert. Um die umfangreiche Rechenarbeit in erträglichen Grenzen zu halten, verwendeten wir für diese Verfeinerung nur die 58 $h0l$ -Reflexe, deren $|F_o|$ grösser als 3,00 sind (Tabelle 2). Der R -Faktor sank dadurch von anfänglich 0,65 (58 Reflexe) bzw. 0,67 (alle beobachteten Reflexe) auf 0,37 (58 Reflexe) bzw. 0,51 (alle Reflexe). Die Übereinstimmung zwischen $|F_o|$ und $|F_c|$ ist noch nicht befriedigend, doch ist bei derart anormaler Intensitätsverteilung der Reflexe der R -Faktor sicher kein zuverlässiges Kriterium für die Genauigkeit der ermittelten Atomlagen. Da der R -Faktor den prozentualen Fehler der $|F_c|$ -Werte angibt, die weitaus meisten $|F_o|$ -Werte jedoch sehr klein sind, ist der R -Faktor auch dann noch relativ hoch, wenn die Atomlagen bereits recht genau bestimmt worden sind.

Mit den in Tabelle 3 angegebenen x - und z -Koordinaten wurden die Vorzeichen von 73 Struktur-faktoren bestimmt und mit ihnen die in Fig. 4(a) gezeigte Elektronendichteprojektion $\rho(x, z)$ berechnet.

Tabelle 3. Vorläufige Atomkoordinaten

	x/a	y/b	z/c		x/a	z/c
Kat _I	0,375	0,357	0,067	O _I	0,302	0,453
Kat _{II}	0,234	0,304	0,809	O _{II}	0,910	0,424
Kat _{III}	0,502	0,624	0,661	O _{III}	0,126	0,398
Kat _{IV}	0,200	0,230	0,5025	O _{IV}	0,165	0,641
Kat _V	0,115	0,163	0,270	O _V	0,030	0,739
Si _I	0,111	0,681	0,962	O _{VI}	0,249	0,874
Si _{II}	0,243	0,737	0,278	O _{VII}	0,412	0,734
Si _{III}	0,967	0,540	0,395	O _{VIII}	0,734	0,859
Si _{IV}	0,294	0,831	0,559	O _{IX}	0,127	0,882
Si _V	0,364	0,895	0,838	O _X	0,442	0,000
				O _{XI}	0,049	0,002
				O _{XII}	0,328	0,129
				O _{XIII}	0,290	0,209
				O _{XIV}	0,099	0,364
				O _{XV}	0,529	0,357

In ihr sind die Maxima der Kationen, der Silicium- und einiger Sauerstoffatome gut aufgelöst, während ein Teil der Sauerstoffmaxima schlecht aufgelöst ist. Die Sauerstofflagen können daher bis jetzt nicht alle mit genügender Sicherheit angegeben werden, doch ist mit einer grösseren Änderung ihrer Parameter wohl nicht mehr zu rechnen. Eine weitere Verfeinerung aller Parameter erfordert dreidimensionale Berechnungen, die mit den uns zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln nicht durchführbar sind.

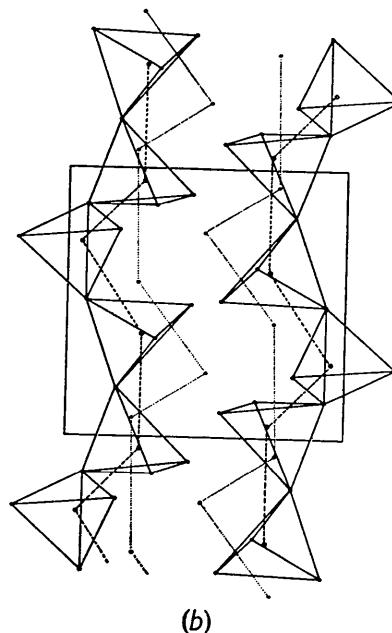
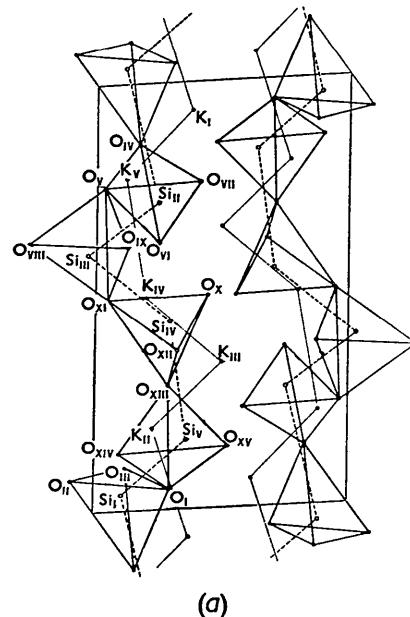


Fig. 5. Schematische Darstellung der Strukturen von (a) Rhodonit auf die (x, z) -Ebene projiziert, (b) von $(\text{NaAsO}_3)_x$ auf die (y, z) -Ebene projiziert.

Tabelle 4. In der Literatur angegebene Analysenwerte natürlicher Rhodonite

Alle Zahlenangaben sind berechnet für (Mn, Fe, Mg, Ca)₅(SiO₃)₅

Nr.	MnO	FeO	ZnO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	(Mn, Mg, ...): (Ca, Mg)
1)	4,65	0,10	—	—	0,03	—	0,25	4,75 : 0,25
2)	4,73	0,01	—	—	—	0,10	0,16	4,74 : 0,26
3)	4,26	0,48	—	—	—	0,26	—	4,74 : 0,26
4)	4,06	0,02	—	—	—	—	0,91	4,08 : 0,91
5)	4,01	0,07	—	—	—	0,01	0,92	4,08 : 0,93
6)	4,02	0,03	—	—	—	0,05	0,91	4,05 : 0,96
7)	4,01	0,03	—	—	—	0,26	0,71	4,04 : 0,97
8)	4,02	0,01	—	—	—	0,01	0,95	4,03 : 0,96
9)	3,96	0,07	—	—	—	0,11	0,86	4,03 : 0,97
10)	3,53	—	—	—	—	0,71	0,76	4,00 : 1,00
11)	2,98	0,98	—	—	—	0,28	0,75	4,00 : 1,00
12)	3,28	0,67	—	—	—	0,26	0,78	4,00 : 1,00
13)	3,65	0,01	—	—	—	0,49	0,85	4,00 : 1,00
14)	3,49	0,19	—	—	—	0,31	1,01	3,99 : 1,01
15)	3,94	—	—	0,02	0,02	—	1,02	3,98 : 1,02
16)	3,47	0,08	0,24	—	—	0,12	1,09	3,91 : 1,09
17)	3,39	0,12	—	0,02	0,04	0,25	1,18	3,82 : 1,18

1) und 11) Chikla, Indien (Bilgrami, 1956).

2) Vittinge, Finnland (Sundius, 1931).

3) Czywczyn-Gebirgskette; (Tokarski, Kamienski, Pazdro, Smulikowski & Turnaw, 1935).

4), 6), 8) und 9) Graubünden (Geiger, 1948).

5) und 7) Harstigen, Finnland (Sundius, 1931).

10), 13) und 14) Långban, Finnland (Sundius, 1931).

12) Treburland, Cornwall (Russel, 1946).

15) Monte Negro (Aloisi, 1926).

16) Franklin Furnace, N. J. (Larsen & Shannon, 1922).

17) Campiglia Marittima, Toscana (Aloisi, 1926).

Diskussion der Ergebnisse

Schon die Lage der Siliciumatome ergibt eindeutig, dass im Rhodonit kettenförmige Anionen parallel der *c*-Achse mit einer Kettenperiode von 5 SiO₄-Tetraedern vorliegen. Die Gestalt dieser Ketten, für die wir die Bezeichnung 'Fünferketten' vorschlagen, ist sehr ähnlich derjenigen der Dreierketten, wie sie im β -Wollastonit und im (NaAsO₃)_x (Liebau, 1956b) vorliegen. Die Kettenperiode der Fünferkette tritt bereits in der Dreierkette als Aufeinanderfolge von 5 Tetraedern auf (Fig. 2(b), (c) und Fig. 5). Desgleichen entsprechen die Lagen der Kationen im Rhodonit sehr weitgehend den Lagen der Na-Atome im Natriumpolyarsenat.

In den Rhodonitkristallen wechseln Schichten von Ketten parallel (110) ab mit Schichten von Kationen. Das entspricht dem Aufbau des (NaAsO₃)_x und des β -Wollastonits CaSiO₃ und scheint uns ebenfalls für die Richtigkeit der von uns ermittelten Rhodonitstruktur zu sprechen.

Sundius (1931) gibt an, dass natürliche Rhodonite bis zu 20–22 Mol. % CaSiO₃ enthalten. In Übereinstimmung damit fanden wir (Liebau, Sprung & Thilo, 1958), dass die bei gewöhnlicher Temperatur stabile γ -Modifikation des MnSiO₃ bis etwa 20 Mol. % CaSiO₃ in fester Lösung enthalten kann. Dass die Grenze der Löslichkeit gerade bei einem Verhältnis Mn:Ca = 4:1 liegt, wird durch die Struktur nahegelegt. Die zu einer Kette gehörenden Atome Si_I, Si_{II}, Si_{IV} und Si_V liegen ungefähr auf einer Geraden, während das zum Si_{III} gehörende Tetraeder wie eine Nase aus der Kette herausragt (Fig. 2(b), Fig. 5(a)). Ganz entsprechend liegen vier Kationen (Kat_I, Kat_{II}, Kat_{IV}, Kat_V) nahezu auf einer Geraden, während Kat_{III} eine 'Nase' bildet.

Es wäre denkbar, dass das im Rhodonit enthaltene Calcium, das mit $r = 1.06$ Å merklich grösser ist als das Mangan ($r = 0.91$ Å), nicht statistisch auf die fünf Kationenlagen verteilt ist, sondern nur die Lage Kat_{III} besetzt. Dafür spricht auch, dass im (NaAsO₃)_x das der 'Nase' entsprechende Na₃ von den ihm nächsten 6 Sauerstoffatomen einen mittleren Abstand von 2,49 Å hat, während der mittlere Abstand bei den beiden anderen NaO₆-Oktaedern nur 2,43 und 2,44 Å beträgt. Der mit Kat_{III}=Ca und Kat_I, Kat_{II}, Kat_{IV}, Kat_V=Mn berechnete *R*-Faktor war zwar etwas höher als der für statistische Besetzung der Kationenlagen berechnete, doch ist das bei der bereits erwähnten Unzuverlässigkeit des *R*-Faktors nicht als Beweis für die statistische Verteilung der Ca-Atome anzusehen.

Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die in der Literatur verzeichneten chemischen Analysen natürlicher Rhodonite. Unter der Annahme, dass Magnesium ($r_{Mg^{++}} = 0,78$ Å) sowohl Mangan ($r_{Mn^{++}} = 0,91$ Å) auf Grund seines Kationenradius, als auch Calcium infolge seiner Elektronenkonfiguration ersetzen kann, ergibt diese Tabelle, dass die Zusammensetzung der meisten der untersuchten Rhodonite um den Wert (Mn, Fe, Mg):(Ca, Mg) = 4:1 schwankt.

Das lässt sich damit erklären, dass das Magma, aus dem der Rhodonit auskristallisiert ist, einen Ca-Überschuss besessen hat, so dass der ausgeschiedene Rhodonit die maximal mögliche Menge an Calcium enthält. Nur aus sehr Ca-armen Magmen kann ein Rhodonit mit einem Verhältnis Mn:Ca > 4:1 entstehen. Danach kommt dem Rhodonit nicht, wie wir zunächst auf Grund der chemischen Analysen der natürlichen Rhodonite geschlossen hatten (Liebau, 1957b) die Formel CaMn₄[Si₅O₁₅] zu, sondern es können bis zu 20 Mol. % des Mangans diadoch durch

Calcium ersetzt werden. Die Formel des Rhodonits ist also $(\text{Mn, Mg})_{1-x}\text{Ca}_x\text{SiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$) zu schreiben.

Über die Polymorphie des MnSiO_3 wird an anderer Stelle berichtet (Liebau, Sprung & Thilo, 1958).

Herrn Prof. Thilo danken wir für die Anregung und sein ständiges Interesse bei der Durchführung dieser Arbeit, Frau Prof. Dornberger-Schiff für eine Reihe uns sehr wertvoller Diskussionen. Herr Dr. Líněk (Prag) hat uns in dankenswerter Weise bei der Durchführung eines Teils der Rechnungen unterstützt.

Literatur

ALOISI, P. (1926). *Mem. Accad. Naz. Lincei*, (6), 2, 2.
 BILGRAMI, S. A. (1956). *Miner. Mag.* 31, 236.
 BUERGER, M. J. (1951). *Acta Cryst.* 4, 531.
 BUERGER, M. J. (1956). *Z. Kristallogr.* 108, 248.

GEIGER, TH. (1948). *Beitr. Geol. Schweiz, Geotechn. Serie* 27, 49.
 HILMER, W., LIEBAU, F., THILO, E. & DORNBERGER-SCHIFF, K. (1956). *Naturwiss.* 43, 177.
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* 3, 210.
 LARSEN, E. S. & SHANNON, E. V. (1922). *Amer. Min.* 7, 149.
 LIEBAU, F. (1956a). *Z. phys. Chem.* 206, 73.
 LIEBAU, F. (1956b). *Acta Cryst.* 9, 811.
 LIEBAU, F. (1957a). *Naturwiss.* 44, 178.
 LIEBAU, F. (1957b). *Acta Cryst.* 10, 761.
 LIEBAU, F. (1959). *Acta Cryst.* 12, 177.
 LIEBAU, F., SPRUNG, M. & THILO, E. (1958). *Z. anorg. Chem.* 297, 213.
 RICHMOND, W. E. (1942). *Amer. Min.* 27, 563.
 RUSSEL, A. (1946). *Miner. Mag.* 27, 221.
 SUNDIUS, N. (1931). *Amer. Min.* 16, 411.
 TOKARSKI, J., KAMIENSKI, M., PAZDRO, SMULIKOWSKI, K. & TURNAW (1935). *N. Jb. Min. Ges., Ref. I*, 390.

Acta Cryst. (1959). 12, 187

The Triiodide Ion in Tetraphenyl Arsonium Triiodide*

BY ROSE C. L. MOONEY SLATER

Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, U.S.A.

(Received 1 August 1958)

Tetraphenyl arsonium triiodide crystallizes with the space-group symmetry $P2/n$. There are two formula weights of $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsI}_3$ in the unit cell, for which $a = 15.34 \pm 0.01$, $b = 7.63 \pm 0.01$, $c = 10.63 \pm 0.01$ Å and $\beta = 93.4^\circ$. A trial structure was deduced from two-dimensional Patterson and Fourier series, and refined by Fourier difference series.

The triiodide ion in this crystal is equibonded. The bond length is 2.90 ± 0.02 Å. Triiodide ions measured in crystals having cations which are small compared to $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$ have non-equivalent bond lengths. The small differences which have been reported in the configuration of the I_3^- ion in different crystals are discussed with reference to the crystal environments. An explanation based on the general behavior of a simple linear triatomic system is suggested.

Two previous structural studies have been concerned with the size and configuration of the triiodide ion in crystals. The first, a crystal analysis of ammonium triiodide (Mooney, 1935), was based on qualitative intensities and the simple methods current at the time; the second, a structure determination of cesium triiodide (Tasman & Boswijk, 1955), was deduced from quantitative data by far more elegant methods. Nevertheless, the results are well in accord. In ammonium triiodide, the iodine distances in the I_3^- ion are found to be 2.82 Å and 3.1 Å, with an angle of 177° between the bonds. In cesium triiodide, the comparable values are respectively, 2.83 Å, 3.03 Å and 176° . Therefore, it is established that, at least in crystals having small positive ions, the I_3^- ion is asymmetric and non-linear; and that the interatomic

distances are significantly larger than the iodine separation in the I_2 molecule, which is 2.70 Å (Harris, Mack & Blake, 1928).

Structure data has been reported for three polyiodides, namely, $(\text{CH}_3)_4\text{NI}_5$ (Hach & Rundle, 1951); Cs_2I_8 (Havinga, Boswijk & Wiebenga, 1954); and $(\text{CH}_3)_4\text{NI}_9$ (James, Hach, French & Rundle, 1955). All contain triiodide-like configurations as constituents of larger iodine complexes. In $(\text{CH}_3)_4\text{NI}_5$ five iodines are associated in a V-shaped group, with I-I distances of 3.14 Å and 2.93 Å. The larger distances are between the apex iodine and its two neighbors. A recent refinement of this structure (Broekema, Havinga & Wiebenga, 1957) modifies these distances to 3.17 Å and 2.81 Å. In $(\text{CH}_3)_4\text{NI}_9$, a configuration similar to the penta-iodide group is weakly associated with iodine molecules. In Cs_2I_8 , the I_3^{2-} complex consists of two triiodide groups loosely linked by a pair of iodines. The interatomic distances of the component triiodide groups are practically identical to those found in CsI_3 .

The configuration of the triiodide ion differs from

* This research was supported by the United States Air Force through the Air Force Office of Scientific Research of the Air Research and Development Command, under contract No. AF 18(603)-84. Reproduction in whole or in part is permitted for any purpose of the United States Government.