

crystals of phenoquinone (Harding & Wallwork, 1953), the chloranil-hexamethylbenzene complex (Harding & Wallwork, 1955) and quinhydrone (Matsuda *et al.*, 1958).

The intersecting angles between the planes I and II' is calculated to be  $2.0^\circ$ , therefore they are approximately parallel to each other. The perpendicular distance between them is calculated to be  $3.56 \text{ \AA}$ . This distance must be compared with those of  $3.33 \text{ \AA}$  in phenoquinone and of  $3.16 \text{ \AA}$  in quinhydrone; the latter two distances are definitely shorter than the usual van der Waals distances. The line connecting the center of the ring I to that of the II' makes an angle of  $70.7^\circ$  with plane I.

As to the relation between II' and II'', they are, as a matter of course, parallel, being separated by a perpendicular distance of  $3.49 \text{ \AA}$ . A calculation for the angle between the line connecting the centers of both the rings II' and II'' and each plane gives a value of  $69.9^\circ$ , showing again that the maximum overlapping of the two rings is not found. The distance between the centers of the rings I and II' projected onto the plane I is  $1.28 \text{ \AA}$ ; a similar distance of  $1.31 \text{ \AA}$  is found for the II' and II''. The situation is also illustrated in Figs. 4(a), (b) and (c).

Thus the structural feature of 2,2'-pyridil is described in terms of columns each of which is built by approximately parallel four planes of pyridine rings (planes I, II', II'' and I''' in Fig. 3(a)).

The authors are extremely grateful to Prof. R. Pepinsky of The Pennsylvania State University for his

kind permission of using the IBM 704 for the refinement of the structure. Extensive aids and advices of Prof. V. Vand and Dr F. M. Lovell of The Pennsylvania State University on the least-squares refinement procedure are sincerely appreciated. They are indebted to Prof. D. Oda of the Defence Academy who kindly supplied the material. They also wish to express their thanks to Prof. C. A. Buehler of The University of Tennessee who interested in this investigation.

### References

- BOOTH, A. D. (1945). *Trans. Faraday Soc.* **41**, 434.  
 BROWN, B. R. & HAMMICK, D. Ll. (1950). *J. Chem. Soc.* p. 628.  
 BUEHLER, C. A. & HARRIS, J. O. (1950). *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 5015.  
 BUEHLER, C. A. & HARRIS, J. O. (1952). *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 977.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65.  
 DAVIES, D. R. & POWELL, H. M. (1951). *Nature, Lond.* **168**, 386.  
 DE MORE, B. B., WILCOX, W. S. & GOLDSTEIN, J. H. (1954). *J. Chem. Phys.* **22**, 876.  
 HARDING, T. T. & WALLWORK, S. C. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 791.  
 HARDING, T. T. & WALLWORK, S. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 787.  
 MATSUDA, H., OSAKI, K. & NITTA, I. (1958). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 611.  
 SAYRE, D. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 60.  
 VAND, V. & PEPINSKY, R. (1958). *Z. Kristallogr.* **111**, 46.  
 WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 152.

*Acta Cryst.* (1961). **14**, 779

## Die Struktur des Silber-Polyphosphats ( $\text{AgPO}_3$ )<sub>x</sub>

VON K. H. JOST

*Institut für Strukturforschung\* der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof, Deutschland*

(Eingegangen am 25. Juli 1960)

( $\text{AgPO}_3$ )<sub>x</sub> crystallizes in space group  $P2_1/n$  with cell dimensions

$$a = 11.86, b = 6.06, c = 7.31 \text{ \AA}, \beta = 93.5^\circ.$$

The structure was solved by the aid of direct methods. It contains helically arranged chains of  $\text{PO}_4$  tetrahedra parallel to the  $b$  axis with 4 tetrahedra per turn. Each Ag atom has five oxygen neighbours.

### Allgemeines

Von W. Wieker (nicht veröffentlicht) wurde durch Schmelzen von Silber-trimetaphosphat  $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9$  ein Silberpolyphosphat ( $\text{AgPO}_3$ )<sub>x</sub> dargestellt. Es kristallisiert in farblosen kurzen Nadeln der Dichte 4,65

g.cm.<sup>-3</sup>. Elementarzelle, Raumgruppe und Zellinhalt sind

$$\begin{aligned} a &= 11,86 \pm 0,04 \text{ \AA} \\ b &= 6,06 \pm 0,02 \text{ \AA} \text{ (Nadelachse)} \\ c &= 7,31 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ \beta &= 93,5^\circ \pm 0,5^\circ \end{aligned}$$

monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$

8 Formeleinheiten  $\text{AgPO}_3$  in der Elementarzelle  
 berechnete Dichte 4,73 g.cm.<sup>-3</sup>.

\* Neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof, An der Rudower Chaussee.

Aus Weissenberg-Aufnahmen mit Mo-Strahlung wurden die Intensitäten der (*h0l*)-, (*hk0*)-, (*hk1*)- und (*hk3*)-Reflexe bestimmt. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Der grösste durch Absorption bedingte Fehler kann 10% der Intensität betragen.

### Strukturbestimmung

Zunächst wurden die Patterson-Projektionen  $P_0(u, w)$  und  $P_0(u, v)$  berechnet, um festzustellen, ob für einen Teil der Atome nicht triviale Translationen vorhanden sind, deren Komponenten einfache Bruchteile der Gitterkonstanten sind. Die Beiträge solcher Atompaare würden sich für einen grossen Teil der Reflexe systematisch auslöschen, was bei der Berechnung von Vorzeichenbeziehungen beachtet werden müsste (Jost, 1958).  $P_0(u, w)$  zeigte, dass tatsächlich ein Abstandsvektor  $(x, z) = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  vorhanden ist, der ungefähr die halbe Höhe des Ursprungsmaximums hat. Folglich sind die (*h0l*)-Reflexe mit  $h+l \neq 4n$  systematisch geschwächt.

Die Vorzeichen der (*hk0*)-, (*hk1*)- und (*hk3*)-Reflexe wurden nach einer von Bertaut (1958; dort weitere Literatur) angegebenen Methode bestimmt. Dabei mussten für die Vergleiche sign. (*hk10*) mit sign. (*hk20*) die eigentlich benötigten

$$(-1)^{\frac{1}{2}(k_1 \pm k_2)} \sum_h \sum_l (-1)^{h+l} (A_{h \frac{1}{2}(k_1 \pm k_2)l}^2 - 1)$$

durch

$$(-1)^{\frac{1}{2}(k_1 \pm k_2)} \sum_h (-1)^h (A_{h \frac{1}{2}(k_1 \pm k_2)0}^2 - 1)$$

angenähert werden, da nicht alle Intensitäten zur Verfügung standen. Bei den (*hk1*)- und (*hk3*)-Reflexen wurden nur Vergleiche sign. (*h<sub>1</sub>k<sub>1</sub>*) mit sign. (*h<sub>2</sub>k<sub>1</sub>*) und sign. (*h<sub>1</sub>k<sub>3</sub>*) mit sign. (*h<sub>2</sub>k<sub>3</sub>*) durchgeführt.

Vorzeichen-Beziehungen zwischen (*h0l*)-Reflexen mit  $h+l=4n$  ergaben sich mit Hilfe der Tripel-Produkt-Methode (Cochran, 1952; Zachariasen, 1952; Kitaigorodskij, 1954). Nach Festlegung des Ursprung und mit einigen direkt bestimmten positiven Vorzeichen zeigte es sich, dass 4 Vorzeichensätze möglich sind. Mit Vorzeichen von (*h00*)-, (*h02*)- und (*h06*)-Reflexen, die nach der Bertaut'schen Methode direkt bestimmt werden konnten, reduzierten sie sich jedoch auf eine Möglichkeit.

Vorzeichen-Beziehungen zwischen (*h0l*)-Reflexen mit  $h+l \neq 4n$ , folgten ebenfalls nach der Tripel-Produkt-Methode. Der Normierungsfaktor für diese unitären Strukturformfaktoren  $U$  ergibt sich aus  $P_0(u, w)$  durch Vergleich der Höhe des Ursprungsmaximums mit der Höhe des Maximums in  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Zur Aufstellung von Tripelprodukten werden aber auch  $U_{h0l}$  mit  $h+l=4n$  benötigt. Hierfür wurden einige der grössten  $U$ -Werte gewählt, deren Vorzeichen schon bekannt waren. Um sie mit den  $U_{h0l}$  mit  $h+l \neq 4n$  vergleichen zu können, muss der Beitrag der Atompaare mit dem Abstandsvektor  $(\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2})$  abgezogen und dann neu normiert werden. Als Näherung für den Beitrag dieser Atome

wurde angenommen, dass er ebenso wie der mittlere Beitrag aller Atome gleich dem  $U$ -fachen des maximal möglichen Beitrages ist und das gleiche Vorzeichen wie der Gesamt- $U$ -Wert hat. Letztere Annahme ist wegen der Grösse dieser  $U$ -Werte berechtigt.

Die Vorzeichen der  $U_{h0l}$  mit  $h+l \neq 4n$  wurden dem in der  $x, y$ -Projektion bereits festgelegten Ursprung angepasst. Die Vorzeichen der Reflexe (*hk1*) und (*hk3*) wurden mit Tripelprodukten an die (*hk0*) angeschlossen, also auch dem in den 0 Schichten festgelegten Ursprung angepasst.

Es gelang, die Vorzeichen von 99 (*h0l*)-Reflexen zu bestimmen, von denen sich später 94 als richtig erwiesen. Die entsprechenden Zahlen für die anderen Schichten lauten: (*hk0*): 72/70, (*hk1*): 94/91, (*hk3*): 83/81.

Die Struktur wurde in der üblichen Weise über Differenz-Synthesen verfeinert. Im Anfangsstadium wurden auch Teilprojektionen

$$\int_0^{\frac{1}{2}} \rho dz = \frac{1}{2} \sum_h \sum_k F_{hk0} \cos 2\pi(hx + ky) - \sum_h \sum_k \left( \sum_{l=\text{ungerade}} (1/\pi l) F_{hk1} \right) \sin 2\pi(hx + ky)$$

und

$$\int_{\frac{1}{4}}^{\frac{3}{4}} \rho dz = \frac{1}{2} \sum_h \sum_k F_{hk0} \cos 2\pi(hx + ky) - \sum_h \sum_k \left( \sum_{l=\text{ungerade}} (1/\pi l) (-1)^{\frac{1}{2}(l-1)} F_{hk1} \right) \cos 2\pi(hx + ky)$$

berechnet, welche sich durch die Reflexe der 0., 1. und 3. Schichtlinie bereits gut annähern lassen.

### Genauigkeit

In Tabelle 1 sind die berechneten Strukturformfaktoren  $F_c$  mit den Beträgen der beobachteten  $|F_o|$  verglichen. Die verwendeten Temperaturformfaktoren  $B$  und Atomformfaktoren  $f$  sind:

$$\begin{aligned} B_{\text{Ag}}(h0l) &= B_{\text{O}}(h0l) = 2,48, & B_{\text{P}}(h0l) &= 1,38 \\ B_{\text{Ag}}(hk0) &= B_{\text{O}}(hk0) = B_{\text{P}}(hk0) = 1,54 \\ f_{\text{Ag}} &\text{ nach Thomas \& Umeda (1957)} \\ f_{\text{P}} &\text{ nach Tomiic \& Stam (1958)} \\ f_{\text{O}} &\text{ nach Berghuis } et al. (1955). \end{aligned}$$

Die Atomkoordinaten sind in Tabelle 2 aufgeführt. Bei der Berechnung der  $R$ -Faktoren wurde für die nicht beobachteten  $F_o$  der nach Hamilton (1955) wahrscheinlichste Wert  $(I_{\min}/3)^{\frac{1}{2}}$  eingesetzt. Mit allen  $F$  bis  $\sin \theta/\lambda = 0,70$  ergab sich

$$\begin{aligned} R_{hk0} &= 0,16 \text{ (aus 113 Reflexen)} \\ R_{h0l} &= 0,13 \text{ (aus 135 Reflexen)}. \end{aligned}$$

Die letzten  $(F_o - F_c)$ -Synthesen (Fig. 2) zeigen, dass der Temperaturfaktor geändert werden müsste.  $B_{\text{Ag}}$  ist in beiden Projektionen deutlich anisotrop und  $B_{\text{P}}(h0l)$  sowie  $B_{\text{O}}(h0l)$  müssten verkleinert werden.

Der infolge der Ungenauigkeit in der Intensitätsmessung mögliche mittlere Fehler  $\sigma$  der Atomlagen

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$ F_o $	$F_c$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$ F_o $	$F_c$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$ F_o $	$F_c$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$ F_o $	$F_c$
0	0	2	21	-24	6	0	2	39	30	14	0	$\frac{1}{4}$	4	-5	6	0	0	—	3
		4	7	7			4	7	-6			$\frac{1}{2}$	—	1	1		79	89	
		6	7	-8			6	8	-6			0	8	-8	2		22	20	
		8	14	14			8	6	-6			2	18	23	3		11	20	
		10	9	6			9	—	-4			4	—	-4	4		—	-6	
1	0	9	—	-2	7	0	7	8	-8	15	0	$\frac{3}{8}$	12	15	5		37	-35	
		7	5	6			5	7	7			1	6	-7	6		10	-11	
		5	32	34			3	47	46			1	—	-2	7		14	6	
		3	25	-21			1	20	-24			3	—	2	7	1	0	15	-14
		1	17	-27			1	3	9			4	9	-10	2		32	34	
		1	—	1			3	24	-26			2	—	5	3		46	39	
		3	13	11			5	36	34			0	—	-1	4		41	37	
		5	16	16			7	6	3			2	—	5	5		22	-19	
		7	39	-34			9	—	-1						6		19	-18	
		9	—	0			8	16	15	0	2	0	20	-16	7		13	-11	
2	0	10	6	-4	8	0	8	16	15			4	72	-70	8	0	0	69	65
		8	—	-2			6	7	-7			6	28	21	1		—	—	3
		6	44	-39			4	—	1			8	—	-2	2		24	-21	
		4	27	26			0	32	33			1	1	0	3		23	28	
		2	6	-2			2	4	6			2	54	51	4		35	-30	
		0	19	23			4	29	-28			3	15	13	5		—	6	
		2	88	-86			6	7	8			4	27	-22	6		23	22	
		4	5	6			8	—	-1			5	41	-41	7		22	-25	
		6	—	2			9	13	-12			6	13	5	9	1	0	10	-13
		8	—	2			7	11	11			7	20	-19	2		53	62	
		10	—	-2			5	—	1			8	17	15	3		29	32	
3	0	9	10	9	9	0	3	5	-3	2	0	0	40	42	4		—	-1	
		7	8	10			1	46	-51			1	20	-15	5		—	8	
		5	18	-16			1	9	12			2	41	38	6		—	-13	
		3	13	-12			3	9	-10			3	26	23	7		—	-3	
		1	7	7			5	6	8			4	32	-29	10	0	0	21	-26
		1	49	51			7	17	-16			5	28	25	1		8	8	
		3	15	-15			8	—	-4			6	34	-32	2		9	-1	
		5	5	4			6	13	-13			7	36	-31	3		24	30	
		7	19	-17			4	3	3			8	16	15	4		—	2	
		9	22	20			2	10	14			3	1	0	5		16	14	
4	0	10	11	-9	10	0	0	10	-11	3	1	0	72	78	6		—	-3	
		8	10	8			2	14	-11			2	68	65	7		—	-3	
		6	11	-10			4	4	-6			3	66	-60	8		—	-3	
		4	50	50			6	18	20			4	13	-12	11	1	0	23	34
		2	30	-30			6	18	20			5	24	-23	2		23	34	
		0	7	-8			7	18	18			6	—	-1	3		10	-9	
		2	23	-23			5	9	-13			7	—	5	4		—	-3	
		4	33	29			3	—	2			8	—	4	5		10	15	
		6	4	2			1	5	2			4	0	0	12	0	0	52	-59
		8	5	-6			1	26	28			1	16	-14	1		—	11	
		9	6	7			3	—	-3			1	28	28	2		9	7	
5	0	7	6	-7	12	0	5	4	4			2	8	8	3		24	28	
		5	34	-28			7	—	-3			3	38	35	4		20	26	
		3	29	29			4	—	6			4	—	1	5		—	-2	
		1	7	4			6	5	6			5	—	0	13	1	0	—	-4
		1	16	18			4	6	6			6	30	-31	2		13	-10	
		3	41	-41			0	24	-26			7	19	-19	3		19	-14	
		5	—	1			2	4	8			8	—	3	4		18	22	
		7	—	-1			4	8	3			5	1	0	5		—	14	
		9	12	11			6	—	3			6	49	52	14	0	0	17	-19
6	0	8	14	13	13	0	5	19	-20			2	7	12	1		25	27	
		6	14	-12			3	11	14			3	63	-56	4		11	-10	
		4	21	20			1	—	-3			4	39	36	5		—	5	
		2	45	-48			1	—	1			5	20	-17	6		—	15	
		0	—	1			3	9	-9			7	10	10	7		13	-20	
							5	—	-5			8	27	-26	8		20	24	

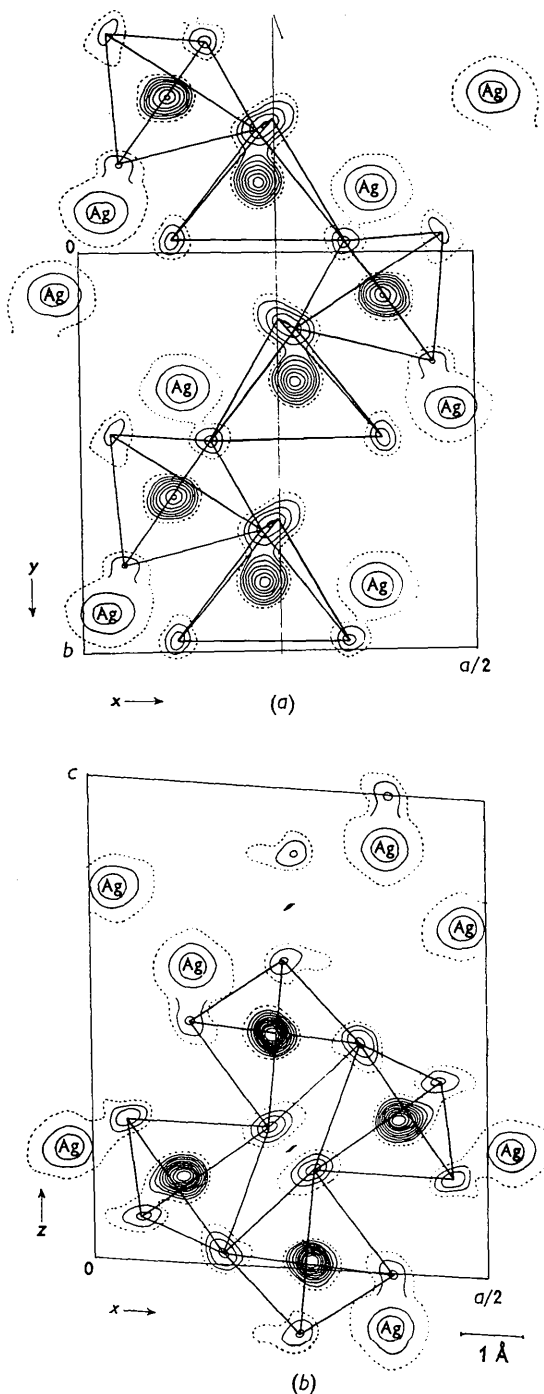


Fig. 1. Elektronendichteprojektionen mit eingezeichneten  $\text{PO}_4$ -Tetraedern. Die (relative) 0-Linie ist punktiert, bei den Ag ist nur jede 10. Linie gezeichnet. (a) Projektion senkrecht zur Kettenrichtung,  $\rho(x, y)$ , (b) Projektion in Kettenrichtung,  $\rho(x, z)$ .

wurde nach Booth & Britton (1948) berechnet. Der Messfehler der Intensitäten wurde mit 15% angesetzt und die Konstante  $p$  aus beiden Elektronen-Dichte-

Tabelle 2. Atomkoordinaten

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$
$\text{Ag}_1$	0,1276	0,336	0,613
$\text{Ag}_2$	0,0305	0,897	0,770
$\text{P}_1$	0,226	0,825	0,486
$\text{P}_2$	0,112	0,615	0,180
$\text{O}_{11}$	0,247	0,669	0,634
$\text{O}_{12}$	0,224	0,695	0,298
$\text{O}_{13}$	0,125	0,963	0,489
$\text{O}_{21}$	0,160	0,470	0,027
$\text{O}_{22}$	0,053	0,797	0,088
$\text{O}_{23}$	0,049	0,479	0,301

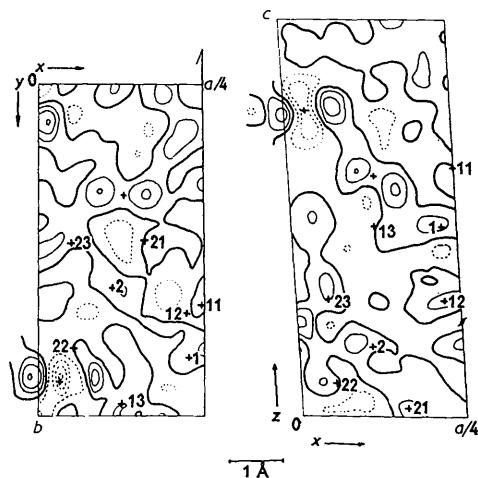


Fig. 2. ( $F_o - F_c$ )-Projektionen. 1,5 facher Linienabstand im Vergleich zu den Elektronendichteprojektionen. +: Atomlagen mit Numerierung bei den P- und O-Atomen.

Projektionen für Sauerstoff und Phosphor zu 6,5 bestimmt. Damit ergibt sich:

$$\overline{\sigma(hk0)} = \overline{\sigma(h0l)} = \begin{cases} 0,006 \text{ \AA} \text{ für Ag} \\ 0,025 \text{ \AA} \text{ für O} \\ 0,013 \text{ \AA} \text{ für P.} \end{cases}$$

Die Abstände  $\text{P}_1\text{O}_{12}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_{22}$ ,  $\text{P}_1\text{O}_{11}$ , die ungefähr parallel zu einer Projektionsebene liegen, haben somit einen mittleren Fehler von 0,028 Å, die übrigen P-O-Abstände einen mittleren Fehler von 0,039 Å.

### Diskussion der Struktur

#### Die $\text{PO}_4$ -Tetraederkette

Das Anion besteht aus  $\text{PO}_4$ -Tetraederketten, (Fig. 1), die sich spiralig um die  $2_1$ -Achsen winden. Die Ganghöhe der Spirale ist gleich der Gitterkonstanten  $b = 6,06$  Å, auf die Windung entfallen 4 Tetraeder. Die Spiralen haben wegen der Zentrosymmetrie der Raumgruppe abwechselnd Rechts- und Links-Windungssinn.

Abstände und Valenzwinkel sowie Tetraeder-Kantenlängen sind in Tabelle 3 und Fig. 3 angegeben. Sie stimmen gut mit den von Corbridge (1956) am Rubidium-Polyphosphat erhaltenen Werten überein.

Tabelle 3. Kantenlängen der PO<sub>4</sub>-Tetraeder

Tetraeder um P <sub>1</sub>		Tetraeder um P <sub>2</sub>	
O <sub>21</sub> O <sub>12</sub>	2,48 Å	O <sub>12</sub> O <sub>21</sub>	2,48 Å
O <sub>11</sub> O <sub>21</sub>	2,47	O <sub>22</sub> O <sub>21</sub>	2,41
O <sub>13</sub> O <sub>21</sub>	2,56	O <sub>23</sub> O <sub>21</sub>	2,46
O <sub>11</sub> O <sub>12</sub>	2,45	O <sub>22</sub> O <sub>12</sub>	2,55
O <sub>13</sub> O <sub>12</sub>	2,49	O <sub>23</sub> O <sub>12</sub>	2,46
O <sub>11</sub> O <sub>13</sub>	2,50	O <sub>22</sub> O <sub>23</sub>	2,48

Die Abstände der 4 ungleichwertigen P-O(-P)-Bindungen (Fig. 3) sind abwechselnd etwas kürzer und etwas länger als ihr Mittelwert. Die Unterschiede liegen aber in der Grössenordnung des mittleren Fehlers, sodass man die Abstände nicht mit Sicherheit als verschieden ansehen kann.

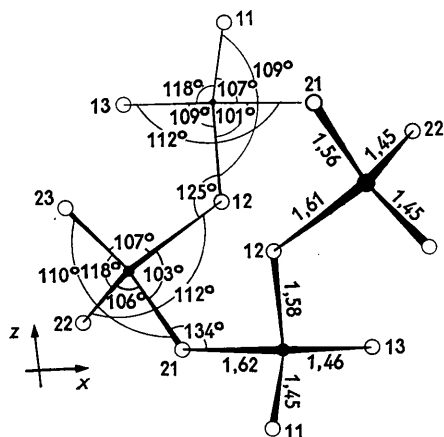


Fig. 3. Phosphor-Sauerstoff-Abstände und Valenzwinkel in den PO<sub>4</sub>-Tetraedern. Die Darstellung entspricht der (x, z)-Projektion.

In den Elektronen-Dichte-Projektionen sind nach Berücksichtigung von  $F(000)$  die Volumina der Maxima bei den Phosphor-Atomen wesentlich grösser als bei den Sauerstoff-Atomen.

P und O sind höchstens schwach ionisiert, und die Bindung P-O ist wahrscheinlich in guter Näherung kovalent.

Tabelle 4. Silber-Sauerstoff-Abstände und -Winkel

Abstände um Ag <sub>1</sub>		Abstände um Ag <sub>2</sub>	
Ag <sub>1</sub> O <sub>11</sub>	2,46 Å	Ag <sub>2</sub> O <sub>22</sub>	2,37 Å
Ag <sub>1</sub> O <sub>11</sub>	2,52	Ag <sub>2</sub> O <sub>22</sub>	2,40
Ag <sub>1</sub> O <sub>13</sub>	2,44	Ag <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	2,69
Ag <sub>1</sub> O <sub>23</sub>	2,56	Ag <sub>2</sub> O <sub>23</sub>	2,51
Ag <sub>1</sub> O <sub>23</sub>	2,49	Ag <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	2,44
∗ O <sub>11</sub> Ag <sub>1</sub> O <sub>11</sub>	= 88°	∗ O <sub>22</sub> Ag <sub>2</sub> O <sub>22</sub>	= 78°
∗ O <sub>11</sub> Ag <sub>1</sub> O <sub>13</sub>	= 84	∗ O <sub>22</sub> Ag <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	= 77
∗ O <sub>13</sub> Ag <sub>1</sub> O <sub>23</sub>	= 89	∗ O <sub>13</sub> Ag <sub>2</sub> O <sub>23</sub>	= 85
∗ O <sub>23</sub> Ag <sub>1</sub> O <sub>11</sub>	= 88	∗ O <sub>23</sub> Ag <sub>2</sub> O <sub>22</sub>	= 89

#### Die Koordination der Ag-Atome

Die beiden Ag-Atome sind von je 5 Sauerstoff-Atomen im Abstand von 2,4–2,7 Å umgeben (Tabelle 4). Weitere Sauerstoff-Atome folgen erst ab

3,1 Å. Die Anordnung der 5 Sauerstoff-Atome kann man am besten als verzerrte tetragonale Pyramide beschreiben (Fig. 4). Die von dem zentralen Ag-Atom zu den Basiskanten der Pyramide aufgespannten Winkel sind alle ungefähr gleich gross und die Abstände der Basis-Atome von der mittleren Basis-Ebene (als mittlere Basis-Ebene wird hier die Ebene bezeichnet, bei der die Summe der Quadrate der Abstände der Basis-Atome von dieser Ebene ein Minimum ist) sind so klein, dass die Bezeichnung Basis-‘Ebene’

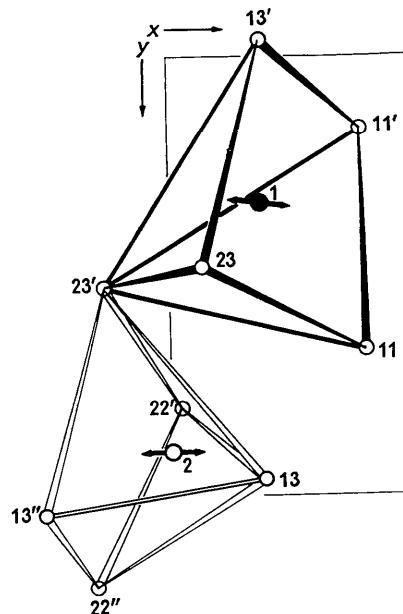


Fig. 4. Koordinationspolyeder der Sauerstoff-Atome um die Silberatome. Die Pfeile geben die Schwingungsrichtung der Ag-Atome an. Projektion senkrecht auf die (x, y)-Ebene.

gerechtfertigt ist. Ihr Mittelwert beträgt 0,3 Å, der Maximalwert 0,6 Å. Die Silber-Atome liegen nahe der mittleren Basis-Ebene (Ag<sub>1</sub>:0,58 Å; Ag<sub>2</sub>:0,94 Å) und führen thermische Schwingungen aus, wie die ( $F_o - F_c$ )-Synthesen (Fig. 2) zeigen (falls man von der weniger wahrscheinlichen Deutung: statistische Verteilung der Ag auf 2 Lagen absieht). Der Winkel zwischen Schwingungsrichtung und Basisnormaler ist bei Ag<sub>1</sub> 7°, bei Ag<sub>2</sub> 24°. Der Wert bei Ag<sub>1</sub> ist plausibel, bei Ag<sub>2</sub> fordert er jedoch eine Erklärung. Vielleicht ist sie darin zu sehen, dass hier, — im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Ag<sub>1</sub> —, ein Ag-O-Abstand (der zu O<sub>13</sub>) mit 2,7 Å deutlich grösser ist als die vier anderen, die zwischen 2,4 und 2,5 Å liegen. Es ist deshalb sinnvoll näherungsweise mit einer Vierer-Umgebung zu rechnen und die Lage der Schwingungsrichtung zu den Normalen auf den Flächen des Tetraeders zu betrachten, dessen Eckpunkte die 4 nächsten Sauerstoff-Atome sind. Es ergibt sich, dass die Schwingungsrichtung nur um etwa 4° von der ‘Mitte’ des spärlichen Vierecks abweicht, welches von den Richtungen der 4 Normalen (alle mit positiver x-Komponente) auf

einer um  $\text{Ag}_2$  gelegten Einheitskugel gebildet wird. Der kleinste Ag–Ag-Abstand beträgt 3,15 Å.

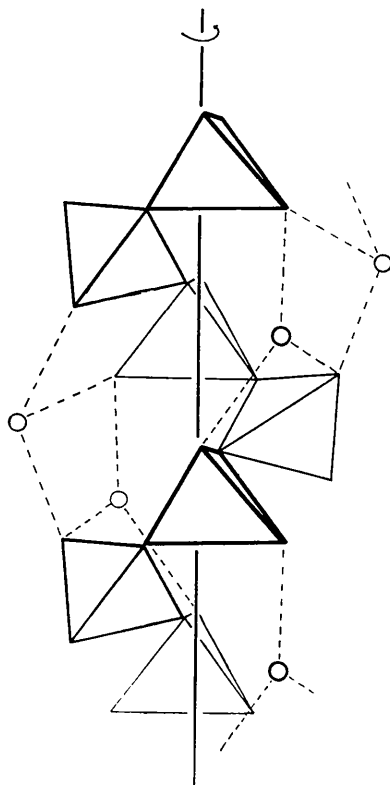


Fig. 5. Stabilisierung der Einzelkette durch die zugeordneten Ag-Atome. Die Darstellung entspricht der  $(x, y)$ -Projektion.

#### Die Gesamtstruktur

Von den 5 nächsten Sauerstoff-Atomen jedes Ag-Atoms gehören drei zur einen Nachbarkette, die beiden

anderen zu je einer der beiden anderen Nachbarketten. Man kann also jedes Ag-Atom einer bestimmten Kette zuordnen, zu der es besonders viele Bindungen besitzt. Die Struktur dieser Kette wird durch die Ag-Atome stabilisiert: In Kettenrichtung liegende Ag–O-Bindungen verknüpfen aufeinanderfolgende Windungen der Spirale, und senkrecht zur Kettenrichtung liegende Ag–O-Bindungen wirken einem Aufwickeln der Spirale entgegen (Fig. 5).

Frau Prof. K. Boll-Dornberger, die die vorliegende Untersuchung ermöglichte und Herrn Prof. E. Thilo, der die Untersuchung anregte und die Substanz zur Verfügung stellte, danke ich für Diskussionen.

Die Rechenarbeiten führten im wesentlichen Herr W. Pfab und Herr G. Lindemann durch, denen ich auch an dieser Stelle dafür danke.

#### Literatur

- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, I. J. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.  
 BERTAUT, E. F. (1958). *Fortschr. Min.* **36**, 119.  
 BOOTH, A. D. nach COCHRAN, W. & LIPSON, H. (1953). *The Determination of Crystal Structures*, p. 288. London: MacMillan.  
 COCHRAN, W. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 65.  
 CORBRIDGE, D. E. C. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 308.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65.  
 HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.  
 JOST, K. H. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 392.  
 KITAIGORODSKIJ, A. J. (1954). *Trudij Inst. Krist. Akad. Nauk USSR.* **10**, 10.  
 THOMAS, L. H. & UMEDA, K. (1957). *J. Chem. Phys.* **26**, 293.  
 TOMIIC, Y. & STAM, C. H. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 126.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 68.

*Acta Cryst.* (1961). **14**, 784

## Neubestimmung der Kristallstruktur des Mangan-Leonits, $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

VON W. SCHNEIDER

*Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität Göttingen, Deutschland*

(Eingegangen am 16. August 1960)

The redetermination of Anspach's structure for manganese-leonite,  $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , has shown that it is fundamentally wrong. A closer approximation to the atomic arrangement was determined by means of two-dimensional Fourier and  $(F_o - F_c)$  projections, leading to  $R$  values of  $R_{[010]} = 14.3\%$ ,  $R'_{[010]} = 16.3\%$ ,  $R_{[001]} = 12.1\%$ , and  $R'_{[001]} = 14.2\%$ . The manganese atoms are surrounded by octahedra consisting of 4  $\text{H}_2\text{O}$  molecules and 2 oxygen atoms, which belong to different sulphate tetrahedra. The interatomic distances are of the usual order of magnitude. The possibility of further refinement is discussed.

#### Einleitung

1939 bestimmte Anspach für das zum Salzmineral Leonit isotype Mangansalz  $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  eine

Struktur, in der das Mangan eine unregelmässige Koordination mit mehr als den zu erwartenden 6 Sauerstoff- oder Wassernachbarn aufwies. Da der