

dimensions of the trial cells for  $p=q=1$  and the cell content calculated from the experimental density of  $19.8 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Table 6 shows the observed  $T_i$ -values which can be indexed for each of the nine tetrads. It is seen that tetrad no. VII can explain every observed  $T_i$ -value (and, indeed, with the previously found axis  $a_2$ , all  $S_i$ -values of Table 1).

The indexing problem is thus solved, with the cell

$$a'_1=23.30, a_2=4.82, a'_3=6.18 \text{ \AA}, \beta'=152.6^\circ.$$

However, the choice of axes is unconventional. It is customary to select the two shortest lattice vectors in the  $XZ$  plane as the vectors  $\mathbf{a}_1$  and  $\mathbf{a}_3$ . Accordingly one chooses new axes defined by  $\mathbf{a}_1=\mathbf{a}'_3$ ,  $\mathbf{a}_3=\mathbf{a}'_1+3\mathbf{a}'_3$  giving

$$a_1=6.18, a_2=4.82, a_3=10.96 \text{ \AA}, \beta=101.8^\circ.$$

The corresponding transformations for Miller indices are:  $H=L'$ ,  $L=H'+3L'$ .

The last column of Table 6 gives the indices of the  $T_i$ -values referred to the conventional cell. The correct

index assignment for the first sixty lines of the diffraction pattern is shown in Table 7.

Only one (VIII) of the possible tetrads given in Table 5 is incorrect, corresponding to chance fulfillment of the tetrad relation of equation (7). The other tetrads of Table 5 are of order  $|n|>1$ , so that one has to choose  $pq>1$ . The  $p$  and  $q$  values required for complete indexing are as follows:

Tetrad no.	$p$	$q$
I	1	3
II	2	1
III	3	3
IV	2	2
V	1	2
VI	1	2
IX	4	4

The cells obtained with these  $p$  and  $q$  values are primitive for tetrads I, II, V, VI, doubly primitive for tetrads IV and IX and triply primitive for tetrad III. However, in all instances the correct cell is obtained by simple axis transformation.

*Acta Cryst.* (1963). **16**, 788

## Die Kristallstruktur des Tetramethylammonium-Disilberjodids\*

VON HANS-JÜRGEN MEYER

*Mineralogisch-Petrologisches Institut der Universität Bonn/Rhein, Deutschland*

(Eingegangen am 8. Januar 1962 und wiedereingereicht am 7. September 1962)

The compound  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Ag}_2\text{I}_3$  belongs to the space group  $Pnam (D_{2h}^8)$  and has the lattice parameters  $a=17.7$ ,  $b=10.07$ ,  $c=7.43$ ,  $\text{\AA}$ ;  $Z=4$  molecules. The structure contains tetrahedrally coordinated double chains  $[\text{Ag}_4\text{I}_6]_{\infty}^{2-}$  parallel to  $[001]$ , similar to those in  $\text{CsAg}_2\text{I}_3$  and  $\text{CsCu}_2\text{Cl}_3$ . The  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$  complexes are surrounded by 12 I atoms.

### 1. Darstellung und makroskopische Eigenschaften

Tetramethylammonium-Disilberjodid,  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Ag}_2\text{J}_3$ , gehört zu einer Klasse von Komplexsalzen mit organischen Kationen, die in neuerer Zeit von Kuhn & Schretzmann (1955, 1957; vgl. auch Datta & Ghosh, 1914) durch Reaktionen in Dimethylformamid erhalten wurden. Eine Probe dieser Substanz wurde freundlicherweise durch Herrn Prof. Kuhn zur Verfügung gestellt. Eine grössere Substanzmenge wurde als Ausgangsprodukt für Kristallisationsversuche auf folgende Weise gewonnen: Vereinigt man eine heisse, gesättigte Lösung von  $\text{AgJ}$  in konz. Jodwasserstoffsäure mit einer konz. wässrigen Lösung von  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}$ , so fällt  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Ag}_2\text{J}_3$  in reichlichen Mengen aus. Durch Umkristallisieren aus Dimethylformamid (Hinweis von R. Kuhn) erhält man die Verbindung in

völlig farblosen Nadeln des orthorhombischen Systems von meist 0,1–0,2 mm Dicke und wenigen mm Länge. Die morphologisch vorherrschende Kombination  $\langle 100 \rangle + \langle 110 \rangle$  bedingt einen pseudo-hexagonalen Habitus. Mikroskopisch waren an den Nadelenden noch  $\langle 021 \rangle$  und weitere Formen erkennbar. Es besteht gute Spaltbarkeit nach (100). Die Kristalle sind recht spröde und zeigen plattig-splittrigen bis muschligen Bruch. Das fein gemörserte Pulver ist etwas lichtempfindlich (bräunlich-rosa Verfärbung). Die Dichte wurde nach der Schwebemethode (in  $\text{CH}_2\text{J}_2 + \text{CHJ}_3$ ) zu  $d \approx 3,34$  bestimmt.

Der optische Charakter ist positiv-zweiachsig in der Nadelrichtung, die Brechungsindices sind (für  $\text{Na}_D$  und  $20^\circ\text{C}$ )

$$\alpha = 1,757; \beta = 1,770; \gamma = 1,912 (\pm 0,002);$$

daraus errechnet sich der Achsenwinkel  $2V_\gamma = 37^\circ$ . Orientierung:  $\alpha \parallel [010]$ ,  $\beta \parallel [100]$ ,  $\gamma \parallel [001]$ .

\* Vorgetragen auf der 39. Jahrestagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft von 11.–17. 9. 1961 in Tübingen.

## 2. Röntgenuntersuchungen

Zur Bestimmung der Struktur wurden Drehaufnahmen und Rinsky-Retigramme um die Nadelachse [001] angefertigt. Die Intensitäten wurden aus integrierten Weissenbergaufnahmen durch visuellen Vergleich mit einer Schwärzungsskala ermittelt. Die Kristalldicke betrug etwa 0,009 mm, was bei einem Absorptionskoeffizienten von  $\mu = 856 \text{ cm}^{-1}$  für Cu  $K\alpha$  ein  $\mu \cdot R \approx 0,4$  ergibt. Auf eine Absorptionskorrektur der Intensitäten wurde daher verzichtet.

Eine genauere Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte an einem Zählrohr-Pulverdiagramm mit Silicium als Eichsubstanz. Es ergaben sich

$$a = 17,7_{\pm 1}; b = 10,07_{1\pm 3}; c = 7,43_{7\pm 5} \text{ \AA}.$$

Mit einem Zelleninhalt von 4 Formeleinheiten folgt daraus die theoretische Dichte  $d_{\text{röntg.}} = 3,345$ , in Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert, sowie mit der durch Addition der Molvolumina von 2  $\beta$ -AgJ und  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}$  erhältlichen Dichte.

## 3. Strukturbestimmung

Die Auslöschungsstatistik ( $h0l$  nur mit  $h=2n$ ,  $0kl$  nur mit  $k+l=2n$ ) liess zunächst die Wahl zwischen den Raumgruppen  $Pnam$  und  $Pna2_1$ . Daneben gab es schwache morphologische Argumente für die Klasse 222. Jedoch entschied die Intensitätsstatistik (Wilson, 1949; Bertaut, 1958) eindeutig zugunsten der erstgenannten, zentrosymmetrischen Raumgruppe  $Pnam (D_{2h}^6)$ .

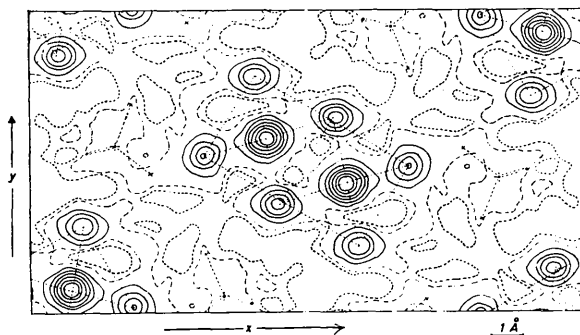


Fig. 1.  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Ag}_2\text{J}_3$ , Elektronendichteprojektion  $\parallel [001]$ .

Niveaulinien ——— für 11,2; 22,4; 33,6 usw.  $\text{e. \AA}^{-2}$ .  
 - - - - - für 2,24  $\text{e. \AA}^{-2}$ .  
 ······· für 0  $\text{e. \AA}^{-2}$ .

$\text{Ag}_4\text{J}_6$ -Ketten, sowie Positionen der  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ -Ionen (vgl. Tabelle 1) gestrichelt hervorgehoben.

Die Übereinstimmung der Schichtlinien mit  $l = 1, 3, 5, \dots$ , der 0. und der 4., sowie der 2. und der 6. Schichtlinie liessen, zumindest für die Ag- und J-Atome, spezielle  $z$ -Parameter erwarten, nämlich  $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$  und  $\frac{3}{4}$ . Für die Kenntnis der dreidimensionalen Pattersonfunktion genügte es daher, die Schnitte mit  $w=0$ ,  $w=\frac{1}{4}$  und  $w=\frac{1}{2}$  zu berechnen. Ihre Interpreta-

tion führte zu einem Strukturvorschlag und einer Fourierprojektion  $\parallel c$  (Fig. 1), aus der im wesentlichen schon die richtigen Parameterwerte für Ag und J hervorgehen. Die Berechnung der Patterson- und

Tabelle 1. Atomparameter nach Verfeinerung

Zähligkeit der Punktlage	$x$	$y$	$z$	$B$
Ag 8	0,074	0,075	0	7,8 $\text{\AA}^2$
J 4	0,185	0,018	0,25	8,0
J 4	0,448	0,354	0,25	6,7
J 4	0,096	0,282	0,75	8,5
N 4	0,348	0,054	0,75	9
C 4	0,319	0,190	0,75*	9
C 4	0,216	0,461	0,25†	9
C 8	0,393	0,033	0,586‡	9

Zweiter Vorschlag für C-Lagen:

*	0,429	0,022	0,75
†	0,197	0,432	0,25
‡	0,330	0,129	0,586

Fouriersynthesen erfolgte mit Hilfe eines mechanischen Synthetisators von Hoppe-Pannke.

Zur Ermittlung der Lage der  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ -Gruppe wurden, ausgehend von verschiedenen geometrisch möglichen Vorschlägen, eine Anzahl von Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Quadrate mit Hilfe der IBM 704 durchgeführt, deren Ergebnisse jedoch keine genauere Festlegung der C- und N-Positionen gestatteten. Dagegen gelang es, durch Anwendung zwei- und vor allem dreidimensionaler Differenzsynthesen die Position des Stickstoffs recht genau zu bestimmen, während sich für die Lagen der Methylgruppen (unter Berücksichtigung der Tetraeder-Konfiguration des  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ -Ions) zwei Alternativlösungen ergaben (vgl. Tabelle 1). Der wahrscheinlichere dieser beiden Vorschläge (vgl. auch Fig. 1) wurde der Berechnung der Strukturfaktoren (vgl. Tabelle 2) zugrunde gelegt. Für 217 beobachtete Reflexe ergibt sich als 'Zuverlässigkeitsfaktor'  $R_1 = 0,160$ ; bei zusätzlicher Berücksichtigung weiterer 113 nicht beobachtbarer Reflexe mit geschätzten mittleren Intensitäten erhöht sich  $R_1$  auf 0,196.

Die Lagen der schweren Atome werden durch die 'least-square' Verfeinerung nur unwesentlich verschoben und sind, entsprechend den automatisch berechneten 'Standardabweichungen'  $\leq 0,01 \text{ \AA}$ , bis auf einige hundertstel  $\text{\AA}$  bestimmt. Für die N- und vor allem die C-Atome ist etwa mit dem Zehnfachen dieses Fehlers zu rechnen. Eine genauere Lokalisation des Tetramethylammoniumions erscheint auf Grund der vorhandenen Intensitätsdaten nicht mehr möglich.

Die scheinbare charakteristische Temperatur liegt, entsprechend den  $B$ -Werten der Tabelle 1 bei etwa  $60 \text{ }^\circ\text{K}$ . Inwieweit diese auffallend hohen 'Temperaturkoeffizienten' tatsächlich auf die Temperaturbewegung oder auch auf Fehlordnung zurückzuführen sind, könnte durch Tieftempera-turaufnahmen entschieden werden.

Tabelle 2. Vergleich der experimentellen und der gemäss Tabelle 1 berechneten Struktur Faktoren von  $N(CH_3)_4Ag_2J_3$ Für die nicht beobachtbaren Reflexe (gekennzeichnet durch x) sind geschätzte Mittelwerte für  $F_o$  angegeben

h k l	$F_o$	$F_c$	h k l	$F_o$	$F_c$	h k l	$F_o$	$F_c$	h k l	$F_o$	$F_c$	h k l	$F_o$	$F_c$
2 0 0	225	+ 272	8 5 0	24	+ 32	2 3 1	53	- 44	5 5 2	20	- 38	2 10 0	13	- 18
4 0 0	206	- 222	10 5 0	59	+ 82	4 3 1	44	+ 46	6 5 2	35	+ 46	0 10 0	13	- 10
6 0 0	277	- 301	13 5 0	40	- 45	5 3 1	46	- 55	7 5 2	43	+ 51	4 10 0	13	- 3
8 0 0	424	- 351	14 5 0	22	+ 19	6 3 1	75	+ 65	9 5 2	66	+ 56	6 10 0	13	- 8
10 0 0	16	+ 32	0 6 0	32	- 28	7 3 1	206	- 205	0 6 0	172	- 172	8 10 0	13	- 7
12 0 0	83	+ 68	2 6 0	51	- 71	8 3 1	38	+ 54	2 6 0	73	- 56	6 0 1	13	- 17
16 0 0	41	+ 32	4 6 0	49	+ 55	1 4 1	128	+ 99	3 6 0	70	- 50	3 0 1	13	- 14
1 1 0	452	+ 387	5 6 0	26	- 38	2 4 1	47	- 76	7 6 0	100	+ 37	9 0 1	13	- 17
2 1 0	211	- 193	6 6 0	111	+ 113	3 4 1	58	+ 59	8 6 0	127	+ 107	9 4 1	13	- 17
3 1 0	10	+ 6	7 6 0	89	- 90	4 4 1	17	+ 48	1 7 0	159	- 159	4 5 1	13	- 17
4 1 0	88	- 102	8 6 0	24	- 6	5 4 1	95	- 89	5 7 0	220	+ 54	5 5 1	13	- 17
6 1 0	71	+ 115	12 6 0	37	- 47	6 4 1	168	- 147	7 7 0	40	+ 93	6 5 1	13	- 11
7 1 0	230	- 263	13 6 0	23	+ 26	7 4 1	24	- 53	9 7 0	32	+ 93	7 5 1	13	- 11
8 1 0	187	+ 194	14 6 0	32	- 38	8 4 1	84	- 80	5 1 0	35	+ 45	8 5 1	13	- 18
9 1 0	182	- 197	15 6 0	15	+ 21	0 0 1	123	+ 102	5 1 0	13	+ 4	9 5 1	13	- 22
10 1 0	47	+ 73	1 7 0	38	+ 30	1 5 1	128	- 106	5 3 0	13	+ 35	7 6 1	13	- 9
11 1 0	52	+ 50	4 7 0	53	+ 56	2 5 1	144	+ 123	5 3 0	13	+ 6	7 6 1	13	- 15
12 1 0	33	- 49	13 7 0	37	- 42	3 5 1	68	- 52	15 8 0	13	- 1	4 7 1	13	- 1
14 1 0	37	- 65	3 8 0	26	+ 38	6 5 1	83	- 83	13 1 0	13	+ 18	6 7 1	13	- 11
15 1 0	37	+ 51	5 8 0	65	+ 64	9 5 1	64	+ 57	10 2 0	13	+ 0	7 7 1	13	- 20
16 1 0	35	- 33	6 8 0	28	+ 42	10 5 1	56	- 43	13 2 0	13	- 22	4 0 2	22	- 1
17 1 0	35	+ 23	7 8 0	28	+ 21	2 6 1	21	- 27	14 2 0	13	+ 24	8 0 2	22	+ 3
0 2 0	282	+ 207	11 8 0	31	- 29	3 6 1	83	+ 84	1 3 0	13	+ 7	10 0 2	22	- 27
1 2 0	85	- 80	13 8 0	29	- 29	4 6 1	84	+ 80	7 3 0	13	- 13	16 0 2	22	- 1
2 2 0	111	- 105	14 8 0	27	- 17	5 6 1	18	+ 18	13 3 0	13	- 0	2 1 2	22	- 34
3 2 0	30	- 40	1 9 0	38	- 39	6 6 1	24	+ 20	14 3 0	13	- 1	9 1 2	22	+ 32
4 2 0	19	+ 14	2 9 0	38	+ 38	0 7 1	26	- 45	15 3 0	13	- 7	10 1 2	22	+ 42
5 2 0	21	+ 35	4 9 0	82	+ 81	3 7 1	129	+ 95	17 3 0	13	- 10	11 1 2	22	+ 21
6 2 0	57	+ 73	5 9 0	38	+ 38	5 7 1	83	+ 67	0 4 0	13	+ 38	14 1 2	22	+ 44
7 2 0	24	+ 41	6 9 0	23	+ 17	2 0 2	98	+ 121	7 4 0	13	+ 7	7 2 2	22	+ 2
8 2 0	143	- 149	10 9 0	19	- 13	6 0 2	123	- 152	13 4 0	13	+ 1	8 2 2	22	- 6
9 2 0	83	+ 112	12 9 0	26	- 22	12 0 2	71	+ 66	15 4 0	13	- 5	10 2 2	22	+ 0
11 2 0	33	+ 56	3 10 0	56	+ 44	14 0 2	139	+ 97	9 5 0	13	- 10	12 2 2	22	+ 38
12 2 0	33	+ 31	5 10 0	24	+ 28	1 1 2	88	+ 96	11 5 0	13	- 12	6 3 2	22	- 30
15 2 0	39	- 46	7 10 0	21	- 15	3 1 2	115	+ 95	12 5 0	13	+ 24	7 3 2	22	- 34
16 2 0	40	+ 40	2 0 1	63	+ 87	4 1 2	155	- 126	15 5 0	13	- 2	12 3 2	22	+ 46
17 2 0	46	- 46	4 0 1	445	+ 468	5 1 2	240	- 237	1 6 0	13	- 48	1 4 2	22	+ 13
2 3 0	58	- 74	8 0 1	28	- 55	6 1 2	156	- 159	3 6 0	13	- 19	6 4 2	22	+ 1
3 3 0	244	- 200	10 0 1	68	+ 31	7 1 2	85	- 92	9 6 0	13	+ 7	7 4 2	22	+ 30
4 3 0	55	- 46	12 0 1	63	+ 54	8 1 2	70	- 86	10 6 0	13	- 18	8 4 2	22	+ 26
6 3 0	89	- 107	0 1 1	21	+ 38	12 1 2	85	+ 89	11 6 0	13	+ 29	9 4 2	22	+ 41
8 3 0	30	+ 32	1 1 1	90	- 99	13 1 2	126	+ 103	16 6 0	13	+ 9	13 4 2	22	+ 18
9 3 0	30	+ 43	2 1 1	41	- 48	0 2 2	126	+ 174	2 7 0	13	+ 6	1 5 2	22	- 50
10 3 0	97	+ 110	3 1 1	115	+ 119	1 2 2	126	- 131	3 7 0	13	- 29	3 5 2	22	+ 30
11 3 0	129	+ 133	4 1 1	155	- 160	2 2 2	250	+ 261	5 7 0	13	+ 37	4 5 2	22	- 21
12 3 0	35	+ 49	5 1 1	131	+ 136	3 2 2	356	- 351	6 7 0	13	- 16	8 5 2	22	+ 32
16 3 0	37	- 41	7 1 1	53	- 56	4 2 2	110	- 109	7 7 0	13	+ 13	10 5 2	22	+ 21
18 3 0	35	- 33	8 1 1	29	- 29	5 2 2	267	- 260	8 7 0	13	- 9	1 6 2	22	+ 5
19 3 0	35	- 33	9 1 1	97	- 91	6 2 2	260	- 269	9 7 0	13	- 4	4 6 2	22	+ 1
1 4 0	249	- 213	9 1 1	107	+ 97	9 2 2	55	+ 77	10 7 0	13	+ 4	5 6 2	22	- 4
2 4 0	194	- 173	10 1 1	114	+ 125	1 1 2	111	+ 82	11 7 0	13	- 8	6 6 2	22	+ 44
3 4 0	399	- 322	11 1 1	29	- 34	1 3 2	94	+ 37	12 7 0	13	- 13	9 6 2	22	+ 25
4 4 0	55	- 77	12 1 1	52	+ 61	2 3 2	251	- 252	14 7 0	13	+ 4	2 7 2	22	+ 20
5 4 0	163	- 152	13 1 1	47	- 58	3 3 2	345	- 338	0 8 0	13	- 14	3 7 2	22	- 1
6 4 0	69	+ 81	1 2 1	281	- 243	4 3 2	33	- 48	1 8 0	13	- 16	4 7 2	22	- 24
8 4 0	30	+ 37	2 2 1	340	- 308	5 3 2	68	+ 99	2 8 0	13	- 26	6 7 2	22	+ 15
9 4 0	103	+ 129	3 2 1	24	- 20	6 3 2	30	- 62	4 8 0	13	+ 19	8 7 2	22	- 4
10 4 0	103	+ 117	4 2 1	13	+ 17	7 3 2	74	+ 91	8 8 0	13	+ 2	10 7 2	22	- 14
11 4 0	61	+ 66	5 2 1	17	+ 35	8 3 2	93	- 105	9 8 0	13	+ 13			
12 4 0	30	+ 31	6 2 1	44	- 47	0 4 2	138	- 120	10 8 0	13	- 4			
14 4 0	39	- 38	7 2 1	75	+ 87	1 4 2	83	+ 81	12 8 0	13	- 19			
1 5 0	183	- 157	8 2 1	28	+ 62	2 4 2	37	- 57	3 9 0	13	- 18			
2 5 0	295	- 217	9 2 1	78	+ 78	3 4 2	121	+ 78	7 9 0	13	+ 24			
3 5 0	73	- 70	10 2 1	68	+ 63	4 4 2	45	- 68	8 9 0	13	- 9			
4 5 0	190	- 165	11 2 1	18	+ 22	5 4 2	83	- 91	9 9 0	13	+ 2			
5 5 0	225	+ 184	12 2 1	56	- 65	11 4 2	40	+ 55	11 9 0	13	- 1			
6 5 0	95	- 123	0 3 1	261	- 216	12 4 2	35	+ 33	13 9 0	13	- 7			
7 5 0	96	+ 95	1 3 1	115	- 111	2 5 2	37	+ 41	110 0x	13	+ 9			

## 4. Diskussion

Das Bild der Struktur (vgl. Fig. 2 und Tabelle 3) wird bestimmt durch  $[Ag_4J_6]_{\infty}^-$ -Doppelketten  $\parallel [c]$ . Die Verbindung kann daher als Tetramethylammonium-hexajodo-tetraargentat bezeichnet werden. Die Jodatome (in den Spiegelebenen mit  $z = \frac{1}{4}$  und  $z = \frac{3}{4}$ ) umgeben die Silberatome (in  $z = 0$  und  $z = \frac{1}{2}$ ) in Form etwas verzerrter Tetraeder, die über je drei Kanten miteinander verknüpft sind. Jedes Tetramethylammoniumion hat, im Abstand von etwa 4,7 Å, je zwei Jodatome dreier verschiedener Ketten als nächste Nachbarn, die in Form eines verzerrten dreiseitigen Prismas angeordnet sind. Rechnet man zur nächsten Koordinationssphäre noch sechs ( $3 \times 2$ ) weitere Jod-

Tabelle 3. Atomabstände

Bezeichnung nach Fig. 2		Bezeichnung nach Fig. 2	
Ag(a)-Ag(b)	3,03 Å	J(I)-J(IIIb)	4,55 Å
-J(I)	2,77	-J(IIc)	5,77
-J(II)	2,92	J(IIIb)-J(IIc)	5,78
-J(IIa)	3,00	$N(CH_3)_4^+(a)$ -J(I)	4,73
-J(III)	2,82	-J(IIIb)	4,73
J(I)-J(II)	4,70	-J(Ic)	4,71
-J(IIa)	4,40	-J(IIIc)	4,71
-J(III)	4,84	-J(II)	5,63
-J(IIIa)	5,83	-J(III)	5,04
J(II)-J(IIa)	5,09	-J(Ib)	5,43
-J(III)	4,38	-J(IIb)	5,34
J(IIa)-J(III)	4,76	J(IIc)	5,11

atome, so ergibt sich die Koordinationszahl 12 (=6+6). Für sich betrachtet, bilden die  $N(CH_3)_4^+$ -Ionen eine in der *c*-Richtung gestauchte hexagonale Kugelpackung. Dieses Strukturmodell steht in völligem Einklang mit den makroskopischen Eigenschaften.

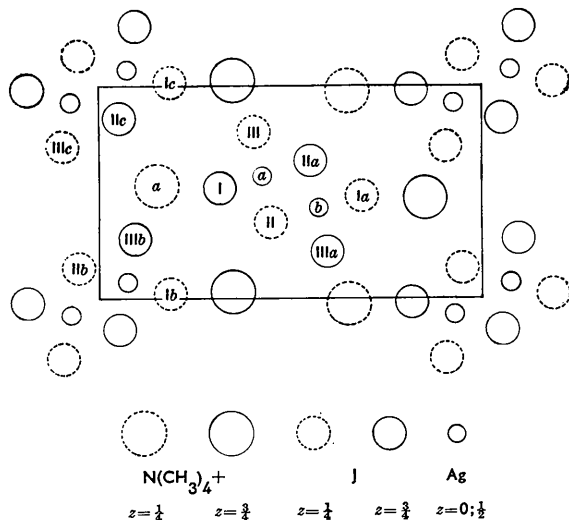


Fig. 2. Schematische Projektion der Struktur von Tetramethylammonium-Disilberjodid  $\parallel [001]$ .

Analoge Doppelketten wie das  $N(CH_3)_4Ag_2J_3$  enthalten auch die von Brink, Binnendijk & van de Linde (1954) untersuchten Strukturen des  $CsCu_2Cl_3$  und des  $CsAg_2J_3$ . Interessant ist insbesondere ein Vergleich der beiden  $Ag-J$ -Komplexsalze. Beim  $CsAg_2J_3$  bestehen noch unpolare Verknüpfungen verschiedener Ketten, kenntlich an stark verkürzten Bindungsabständen  $J-J$  ( $\sim 4,1$  Å) und einem optisch negativen Verhalten. Diese Koppelung wird durch die sehr viel grösseren  $N(CH_3)_4^+$ -Kationen (Ionenradius  $r \gtrsim 2,31$  Å gegenüber  $r=1,65$  Å für  $Cs^+$ ) völlig aufgehoben. Der Gitterverband  $\perp c$  ist im  $N(CH_3)_4Ag_2J_3$  nur noch durch heteropolare Kräfte bestimmt; demgemäss stehen die Ketten nicht mehr mit ihren  $Ag$ -Ebenen parallel, sondern sind in Lagen minimaler elektrostatischer Energie eingeschwenkt. Die Ketten selbst erscheinen beim  $N(CH_3)_4Ag_2J_3$  gegenüber einer idealen Tetraederanordnung in der *c*-Richtung gedehnt, daneben sind insbesondere die Abstände der mittelständigen  $J$ -Atomen (II) vergrößert. Diese Anordnung gewährleistet offenbar eine verstärkte elektrostatische Wechselwirkung mit den grossen Kationen. Beim  $CsAg_2J_3$  dürften neben diesem Einfluss auch die  $J-J$ -Bindungen zu den Nachbar Ketten massgebend sein, besonders für die Kettenverkürzung  $\parallel c$ .

In Tabelle 4 sind die wichtigsten Bindungswinkel innerhalb der Ketten von  $N(CH_3)_4Ag_2J_3$ ,  $CsAg_2J_3$  und  $CsCu_2Cl_3$  (berechnet nach Brink, Binnendijk & van

Tabelle 4. Bindungswinkel im Tetraeder

Bezeichnung nach Fig. 2	$CsAg_2J_3^*$	$CsCu_2Cl_3^*$	$N(CH_3)_4Ag_2J_3$
$J(I)-Ag(a)-J(II)$	103,9°	111,1°	111,4°
$-J(IIa)$	112,8	105,9	99,3
$-J(III)$	115,4	117,7	120,0
$J(II)-Ag(a)-J(IIa)$	105,1	104,7	118,6
$-J(III)$	116,9	105,9	99,5
$J(IIa)-Ag(a)-J(III)$	105,2	111,1	109,7
$J(II)-J(IIa)-J(II)'$	85,8	80,5	86,1

\* Nach Brink, Binnendijk & van de Linde (1954) berechnet.

de Linde) aufgenommen. Die Abweichung von einer idealen Tetraederkette ist bei der  $N(CH_3)_4^+$ -Verbindung am grössten, die Dehnung der Kette  $\parallel c$  beträgt hier +15,0% (bezogen auf  $\gamma$ - $AgJ$ ), dagegen -3,7% beim  $CsAg_2J_3$  und +3,9% (bezogen auf  $CuCl$ ) beim  $CsCu_2Cl_3$ , das damit zwischen den beiden Silberkomplexen steht. Übereinstimmend damit ist der Gang der Radienquotienten der grossen Ionen:  $r_{N(CH_3)_4^+}/r_{J^-}=1,05$ ;  $r_{Cs^+}/r_{Cl^-}=1,00$ ;  $r_{Cs^+}/r_{J^-}=0,75$ .

In der Reihe der Silberjodidkomplexe ist mit steigendem Kationenradius eine Zunahme des heteropolaren Charakters auch innerhalb der Komplexe zu beobachten, kenntlich an einer Zunahme der mittleren  $Ag-J$ -Abstände.

( $\beta$ - $AgJ$ : 2,81 Å;  $CsAg_2J_3$ : 2,85 Å;  $N(CH_3)_4Ag_2J_3$ : 2,88 Å),

der mittleren  $J-J$ -Abstände

( $\beta$ - $AgJ$ : 4,58 Å;  $CsAg_2J_3$ : 4,65 Å;  $N(CH_3)_4Ag_2J_3$ : 4,70 Å),

und einer Abnahme der mittleren  $Ag-Ag$ -Entfernungen

( $\beta$ - $AgJ$ : 4,58 Å;  $CsAg_2J_3$ : 3,12 Å;  $N(CH_3)_4Ag_2J_3$ : 3,03 Å).

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. A. Neuhaus, Direktor des Mineralogisch-Petrologischen Instituts der Universität Bonn für die Anregung und Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. R. Kuhn, Heidelberg, für die Überlassung einer Probe der Substanz, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Ermöglichung der Rechnungen auf der IBM 704 in Stuttgart, bei denen mich Herr Dr. Bergerhoff, Bonn, liebenswürdigerweise beraten hat. Fräulein W. Sühning danke ich für technische Mithilfe.

#### Literatur

- BERTAUT, E. F. (1958). *Fortschr. Min.* **36**, 119.  
 BRINK, C., BINNENDIJK, N. F. & VAN DE LINDE, J. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 176.  
 DATTA, R. L. & GHOSH, T. (1914). *J. Amer. Chem. Soc.* **36**, 1021.  
 KUHN, R. & SCHRETMANN, H. (1955). *Angew. Chem.* **67**, 785.  
 KUHN, R. & SCHRETMANN, H. (1957). *Chem. Ber.* **90**, 557.  
 WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318.