

enable the two states to mix to some extent, the former being magnetically allowed. Thus the transition in the region of octahedral  $T_{2g}$  absorption becomes optically active and this may explain the fairly large circular dichroism band observed in this region.

The authors are grateful for Professor Kazuo Yamasaki for providing crystals of (+)<sub>D</sub>-[Co(penten)]Br<sub>3</sub>. This research was aided in part by a Scientific Research Grant of Ministry of Education.

#### References

EMMENEGGER, E. P. & SCHWARZENBACH, G. (1966). *Helv. Chim. Acta*, **49**, 625.

GOLLOGLY, J. R. & HAWKINS, C. J. (1966). *Chem. Comm.* p. 873.

HAWKINS, C. J. & LARSEN, E. (1965). *Acta Chem. Scand.* **19**, 185.

*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.

*IUPAC Information Bulletin* (1968). No. 33.

LEGG, J. I. & DOUGLAS, B. E. (1966). *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 2967.

MASON, S. F. & NORMAN, B. J. (1965). *Chem. Comm.* p. 73.  
SCHWARZENBACH, G. & MOSER, P. (1953). *Helv. Chim. Acta*, **36**, 581.

WIEKLIEM, H. A. & HOARD, J. L. (1959). *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 549.

YOSHIKAWA, Y., FUJII, E. & YAMASAKI, K. (1967). *Proc. Japan Acad.* **43**, 495.

*Acta Cryst.* (1970). **B26**, 233

## Die Kristallstruktur von monoklinem Siliziumphosphat SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>III: Eine Phase mit [SiO<sub>6</sub>]-Oktaedern

VON GERTRUD BISSERT UND FRIEDRICH LIEBAU

*Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Kiel, 23 Kiel, Deutschland*

(Eingegangen am 28. Juli 1969)

SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (AIII modification) crystallizes in space group  $P2_1/c$  with four formula units in the cell with the dimensions  $a=4.73$ ,  $b=6.33$ ,  $c=14.71$  Å,  $\beta=90.1^\circ$ . The crystal structure has been determined by three-dimensional X-ray analysis, the final  $R$  index being 0.07. Two PO<sub>4</sub>-tetrahedra are linked almost symmetrically (plane of symmetry) forming a staggered P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> group with a P-O-P angle of 139.2°. The averaged P-O bond lengths to the bridge oxygen atom and to the terminal oxygen atoms are 1.589 and 1.506 Å respectively. The average Si-O distance of a slightly deformed SiO<sub>6</sub>-tetrahedron is 1.763 Å.

#### Einleitung

Silizium ist in den Silikaten bekanntlich tetraedrisch von je vier Sauerstoffatomen umgeben. 1935 schlossen jedoch Levi & Peyronel aufgrund der Isotypie von kubischem SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> mit ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> auf oktaedrische Koordination des Siliziums gegenüber Sauerstoff im kubischen Siliziumdiphosphat. Grosse Beachtung fand die Synthese einer mit Rutil, TiO<sub>2</sub> isotypen Modifikation des Siliziumdioxids bei sehr hohem Druck und hoher Temperatur durch Stishov & Popova (1961), die nach ihrer Entdeckung in Meteoritenkratern als Stishovit bezeichnet wurde (Chao, Fahey & Littler, 1962). Seitdem bemüht man sich in zahlreichen Laboratorien intensiv, petrographisch wichtige Silikate durch Anwendung extrem hoher Drucke bei gleichzeitigem Erhitzen in Phasen mit oktaedrisch koordiniertem Silizium umzuwandeln. So gelang Ringwood, Reid & Wadsley (1967) bei 120 kb und 900°C die Umwandlung von Kalifeldspat KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> in eine Phase, die nach diesen Autoren [SiO<sub>6</sub>]-Oktaeder enthalten soll, und Ringwood (1967) berichtete über die Synthese einer Granatphase der Zusammensetzung Mg<sub>3</sub>(AlMg<sub>0,5</sub>Si<sub>0,5</sub>)[SiO<sub>4</sub>]

bei etwa 100 kb und 900°C, bei der ein Teil des Siliziums oktaedrisch koordiniert sein soll. Das starke Interesse an solchen Phasen beruht darauf, dass derartige Druck- und Temperaturbedingungen in grossen Erdtiefen vorliegen.

Trotz dieses lebhaften Interesses an der Oktaeder-Koordination des Siliziums liegen bisher nur von Stishovit (Stishov & Belov, 1962; Preisinger, 1962) und dem Hochdruck-Kalifeldspat (Ringwood, Reid & Wadsley, 1967) Angaben über die Abmessungen der [SiO<sub>6</sub>]-Gruppe vor, die sich zudem noch widersprechen. Die vorliegende Arbeit gibt genauere Angaben über Atomabstände und Valenzwinkel von [SiO<sub>6</sub>]-Oktaedern in SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Nach Liebau, Bissert & Köppen (1968) lassen sich die mindestens acht Phasen der Zusammensetzung SiO<sub>2</sub>.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aufgrund ihrer Röntgen-Pulverdiagramme in zwei Gruppen einteilen, die als *A*- bzw. *B*-Phasen bezeichnet wurden. Die Phase SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>AI ist die von Levi & Peyronel beschriebene kubische Phase, SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>AIII ist eine monokline Modifikation, deren Struktur in der vorliegenden Arbeit beschrieben wird. Eine Kristallstrukturbestimmung einer weiteren mono-

klinen Phase  $\text{SiP}_2\text{O}_7\text{AIV}$  wird zur Zeit in unserem Institut durchgeführt (Liebau & Hesse, 1969).

### Experimentelles

$\text{SiP}_2\text{O}_7\text{AIII}$  wurde durch Transportreaktion aus gefälltem Siliziumphosphat in Quarzampullen bei einem Temperaturgradienten zwischen ca.  $800^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$  hergestellt. Nadlige Einkristalle dieser Phase von maximal 5 mm Länge schieden sich neben anderen Phasen am kalten Ende der Ampulle ab. Ungefähre Gitterkonstanten wurden aus Drehkristall- und Weissenbergdiagrammen ermittelt und mit Hilfe von 25 Pulverreflexen verfeinert, die aus Guinieraufnahmen (Jagodzinski-Kamera) entnommen wurden. Die mit dem Kleinsten-Quadrate-Programm von C. W. Burnham verfeinerten Gitterkonstanten sind:

$$a=4,73, \quad b=6,33, \quad c=14,71 \text{ \AA}, \quad \beta=90,1^\circ,$$

Zellinhalt 4  $\text{SiP}_2\text{O}_7$ , Röntgendichte  $3.046 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Die systematischen Auslöschungen führen auf die Raumgruppe

$$C_{2h}^5 - P2_1/c.$$

Die Intensitäten wurden aus integrierten mit  $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung aufgenommenen Weissenbergaufnahmen mit Hilfe eines 'Flying Spot-Mikrodensitometers' der Firma Joyce-Deley gewonnen. Von einem Kristall von  $300\mu \times 45\mu \times 30\mu$  Grösse (Längsachse [100]) wurden die Reflexe  $0kl$  bis  $3kl$ , von einem kurzen Prisma von  $65\mu \times 40\mu \times 40\mu$  Grösse die Reflexe  $h0l$  bis  $h4l$  photographisch registriert. Für jede reziproke Schicht wurden drei Aufnahmen mit verschiedenen Belichtungszeiten angefertigt, um einen möglichst grossen Intensitätsbereich zu erfassen. Die mit dem Photometer nicht mehr erfassbaren zu schwachen Reflexe wurden visuell geschätzt; die nicht mehr beobachtbaren Reflexe wurden nach Hamilton (1955) mit  $\frac{1}{3}$  der geringsten geschätzten Intensität angenommen. Die so er-

haltenen Intensitäten wurden mit Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigiert. Gegen Ende der Strukturbestimmung erwiesen sich die grossen  $|F_o|$ -Werte durchweg kleiner als die zugehörigen  $|F_c|$ -Werte, während die mittleren und kleinen  $|F_o|$ - und  $|F_c|$ -Werte gut übereinstimmten. Die grossen  $|F_o|$  wurden bei einem  $R$ -Wert von 11,4% empirisch korrigiert, indem sie um einen aus der Fig. 1 abzulesenden Betrag angehoben wurden. Die Berechtigung zu dieser vor allem die Extinktionsfehler berücksichtigenden Korrektur ergab sich aus der Tatsache, dass sich die Lagekoordinate der Atome nach der Korrektur bei weiterer Verfeinerung praktisch nicht mehr änderten. Insgesamt standen 771 gemessene, 39 visuell geschätzte und 124 nicht beobachtete voneinander unabhängige Reflexe zur Verfügung, von denen die 70 stärksten der empirischen Korrektur unterworfen wurden. Jede der 771 gemes-

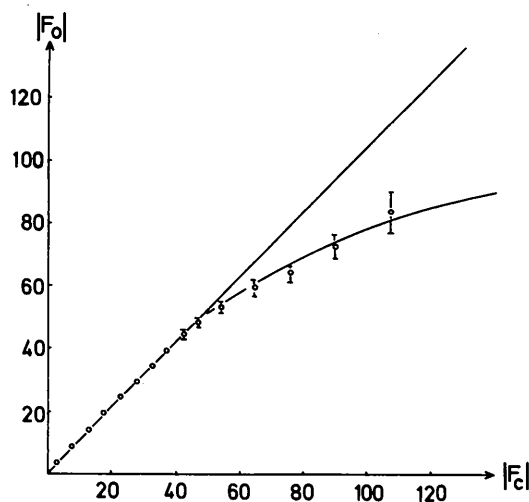


Fig. 1. Zusammenhang zwischen beobachteten und berechneten Struktur Faktoren vor Anwendung der empirischen Korrektur.

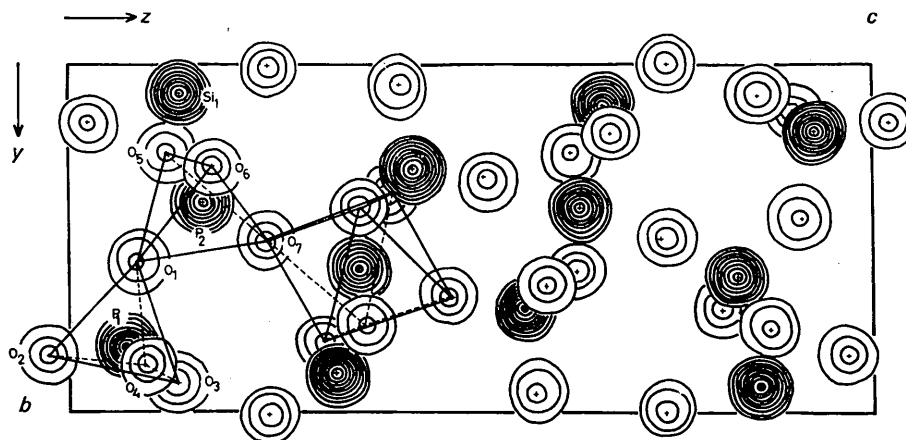


Fig. 2. Projektion der 3D-Elektronendichtefunktion. Linien gleicher Elektronendichte sind in willkürlichen aber gleichen Intervallen eingetragen.

senen Intensitäten wurde aus durchschnittlich 5 äquivalenten Reflexen ermittelt.

Atomformfaktoren wurden dem Handbook of X-ray Analysis of Polycrystalline Materials von Mirkin (1964) entnommen, wobei die Elemente halbionisiert als Si<sup>2+</sup>, P<sup>2,5+</sup> und O<sup>-</sup> angenommen wurden.

Bestimmung der Kristallstruktur

Eine 3D-Pattersonfunktion zeigte eine starke Häufung von Maxima in den Schnitten mit u=0 und u=1/2 entlang Parallelen zur v-Richtung, ohne dass dies von der Raumgruppe gefordert würde. Daher gelang eine Deu-

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete Strukturaktoren

Die Spalten bedeuten jeweils h, k, l, |F<sub>o</sub>|, F<sub>c</sub>. Nicht beobachtete Reflexe sind durch (A) gekennzeichnet, die durch (B) gekennzeichneten Strukturaktoren wurden empirisch korrigiert (s. S. 234).

Table with 5 columns: h, k, l, |F\_o|, F\_c. It contains a dense grid of numerical data representing observed and calculated structure factors for various reflections.

Tabelle 2. Atomkoordination und Temperaturfaktoren

(In Klammern geschätzte Standardabweichung).

Table with 5 columns: Atom, x, y, z, B (Å²). It lists the atomic coordinates and temperature factors for Si, P(1), P(2), O(1) through O(7).

tung der Pattersonfunktion weder direkt noch mit Hilfe von Superpositionsmethoden. Der Versuch der Interpretation des Harker-Schnitts  $P(u\frac{1}{2}w)$  führte ebensowenig zur richtigen Struktur wie die Anwendung der Tripelproduktmethode, die bis zu einer Wahrscheinlichkeit von 95% herab durchgeführt wurde. Auch alle Bemühungen, vier  $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen, wie sie aus anderen Diphosphatstrukturen bekannt sind, unter Berücksichtigung der Raumgruppensymmetrie in der relativ kleinen Elementarzelle sinnvoll und in Einklang mit der Pattersonfunktion zu packen, schlugen fehl. Gegen Ende der Strukturbestimmung ergab sich als Grund für diese Schwierigkeiten, dass die Silizium-, Phosphor- und drei der sieben Sauerstoffatome annähernd in  $x=\frac{1}{4}$  und  $x=\frac{3}{4}$  liegen und dass ausserdem einige wenige  $(y_2 - y_1)$ - und  $(z_2 - z_1)$ -Werte von kristallographisch ungleichwertigen Atomen besonders häufig auftreten.

Anwendung der 'Symbolic sign procedure' von Beurskens (1964) gab schliesslich einen Hinweis auf die richtige Struktur. Von den 414 ausgewählten grössten normalisierten Strukturaktoren erhielten 54 ein absolutes Vorzeichen, 45 ein symbolisches Vorzeichen  $\pm a$ . Von diesen 99 Vorzeichen erwiesen sich gegen Ende der Strukturbestimmung 3 als falsch. Die mit den beiden Vorzeichensätzen berechneten Fouriersynthesen  $\varrho_1(x, y, z)$  und  $\varrho_2(x, y, z)$  erwiesen sich bis auf eine Ursprungsverschiebung um  $(0,25, 0, 0,27)$  als sehr ähnlich, vor allem zeigten sie eine stark ausgeprägte Häufung der starken und mittelstarken Maxima in den

Schnitten für  $x=0$  und  $\frac{1}{2}$  in  $\varrho_1(x, y, z)$  bzw.  $x=\frac{1}{4}$  und  $\frac{3}{4}$  in  $\varrho_2(x, y, z)$ . Da die Anzahl hoher Maxima in den Fouriersynthesen doppelt so gross war wie die Anzahl schwererer Atome (Si und P) in der Elementarzelle, wurde nach solchen Maxima gesucht, für die sich in  $P(uvw)$  Inversionsmaxima finden liessen. Mit Hilfe eines solchen Inversionsmaximums wurde eine Minimumfunktion (Buerger, 1967) gezeichnet, deren Kombination mit  $\varrho_2(x, y, z)$  zu einem Strukturmodell führte, das nach der Methode der kleinsten Quadrate mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren bis  $R(hkl)=7,0\%$  einschliesslich der nicht beobachteten Reflexe verfeinert wurde. Tabelle 1 enthält die beobachteten und die mit den in Tabelle 2 angegebenen Parametern berechneten Strukturaktoren  $F(hkl)$ ; Fig. 2 gibt die 3D-Elektronendichtefunktion wieder. Wegen weiterer Einzelheiten der Strukturbestimmung siehe Bissert (1968).

### Beschreibung der Struktur

#### Die Diphosphatgruppe

Jedes Phosphoratom ist von vier Sauerstoffatomen in Form eines verzerrten Tetraeders umgeben. Je zwei  $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder sind über ein gemeinsames Sauerstoffatom O(1) zu einer Diphosphatgruppe  $[\text{P}_2\text{O}_7]$  verknüpft. Die Bindungslängen und Valenzwinkel dieser Gruppe sind in Fig. 3 zusammengestellt. Der mittlere Fehler beträgt für die P-O-Abstände 0,011 Å, für die O-O-Abstände 0,016 Å, für den P-O-P-Valenzwinkel

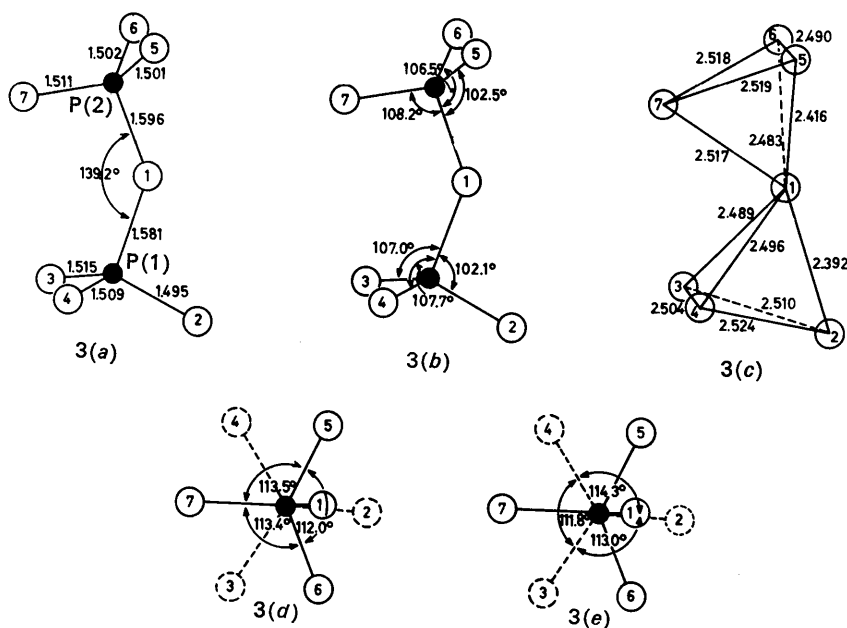


Fig. 3. Atomabstände in Å und Valenzwinkel in Grad der Diphosphatgruppe:

Mittelwerte	$[\text{P}(1)\text{O}_4]$ -Tetraeder	$[\text{P}(2)\text{O}_4]$ -Tetraeder
P-O	1,525 Å	1,528 Å
O-O	2,486	2,491
O-P-O	109,3°	109,4°

1,0° und für die O–P–O-Valenzwinkel 0,8°. Die P–O-Abstände zu den terminalen Sauerstoffatomen O(2) bis O(7) sind im Mittel mit 1,506 Å um 5% kürzer als der Mittelwert von 1,589 Å der Brückenbindungen P–O(1). Dies steht in Übereinstimmung mit den bei anderen Diphosphaten gefundenen Ergebnissen und ist auf den höheren  $\pi$ -Bindungscharakter der P–O<sub>term</sub>-Bindung im Vergleich zur P–O<sub>Br</sub>-Bindung zurückzuführen. Auch der P–O–P-Valenzwinkel liegt mit 139,2° in dem Bereich, der bei sorgfältigen Strukturbestimmungen anderer Diphosphate beobachtet wurde; er steht aber im Gegensatz zu dem von Levi & Peyronel (1935) für das

strukturell verwandte kubische SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Al angegebenen Wert von 180°, der sich dadurch ergab, dass bei dieser Phase die Überstrukturreflexe mit  $h, k, l \neq 3n$  übersehen und darum die Brückensauerstoffatome in Symmetriezentren angenommen wurden (Völlenkne, Wittmann & Nowotny, 1963; Liebau, Bissert & Köppen, 1968). Gestreckte P–O–P-Bindungen sind aufgrund des stark kovalenten Charakters der P–O-Bindung sehr unwahrscheinlich (Cruickshank, 1961; Liebau, 1966).

Doppeltetraeder [X<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] mit gewinkelter X–O–X-Bindung können drei verschiedene Grenzformen annehmen: zwei im englischen Sprachgebrauch als 'eclipsed' bezeichnete Formen der Symmetrie *mm2* [Fig. 4(a), (b)] und eine als 'staggered' bezeichnete Form der Symmetrie *m* [Fig. 4(c)]. Wie Fig. 5 erkennen lässt, weicht die Diphosphatgruppe des SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>AlIII nur geringfügig von der idealen 'staggered' Form der Fig. 4(c) ab. Die angenäherte Spiegelsymmetrie ist bemerkenswert, da sie nicht durch die Raumgruppensymmetrie verursacht ist.

Die auf der 'Innenseite' der gewinkelten P–O<sub>Br</sub>–P-Bindung gelegenen drei P–O<sub>term</sub>-Abstände sind mit im Mittel 1,512 Å etwas grösser als die drei auf der 'Aussenseite' gelegenen, deren Mittelwert 1,499 Å beträgt [Fig. 3(a)]. Dies erklärt sich aus der gegenseitigen starken Annäherung der Atome O(3), O(4) und O(7) infolge der Winkelung der P–O<sub>Br</sub>–P-Bindung. Auf die gleiche Ursache ist sowohl der grössere mittlere Abstand 2,501 Å der auf der Innenseite befindlichen Tetraederkanten O(1)–O(3), O(1)–O(4) und O(1)–O(7) im Vergleich zu dem Mittelwert 2,430 Å der äusseren Tetraederkanten O(1)–O(2), O(1)–O(5) und O(1)–O(6) [Fig. 3(c)] zurückzuführen als auch der Unterschied zwischen den Mittelwerten 107,6° bzw. 103,7° zwischen den beiden Gruppen von O<sub>Br</sub>–P–O<sub>term</sub>-Valenzwinkeln [Fig. 3(b)]. Die Valenzwinkel O<sub>term</sub>–P–O<sub>term</sub> haben demgegenüber einen grösseren mittleren Wert von 113,0° [Fig. 3(d), (e)]; der Mittelwert aller O–P–O-Valenzwinkel entspricht mit 109,3° nahezu dem idealen Tetraederwinkel von 109,5°. Andererseits sind die Tetraederkanten O<sub>Br</sub>–O<sub>term</sub> im Mittel mit 2,466 Å etwas kürzer als die O<sub>term</sub>–O<sub>term</sub>-Abstände mit 2,511 Å. Die Tetraeder sind also zum Brückensauerstoffatom hin etwas gestaucht und die Phosphoratome sind aus den Schwerpunkten der beiden Tetraeder etwas in Richtung auf die terminalen Sauerstoffatome hin verschoben.

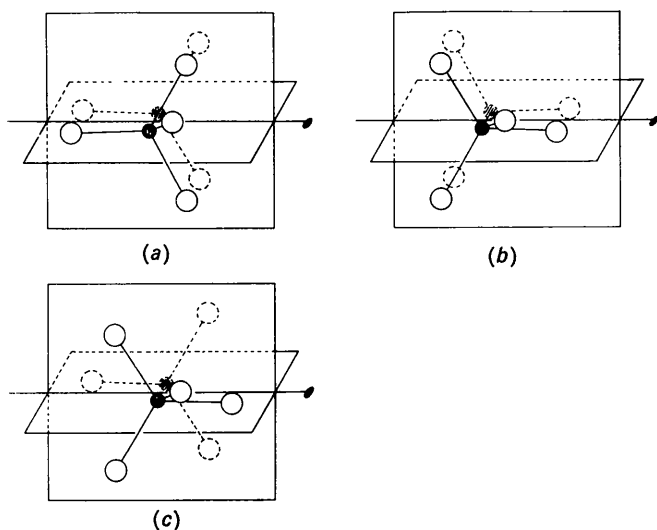


Fig. 4. Grenzformen von [X<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]-Doppeltetraedern mit gewinkelter X–O–X-Bindung: (a) 'eclipsed'-Form, (b) 'eclipsed'-Form, (c) 'staggered'-Form.

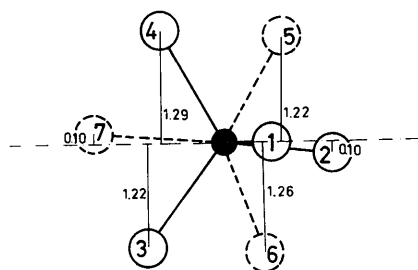


Fig. 5. Projektion der [P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]-Gruppe des SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>AlIII parallel zur P–P-Richtung. Die Abstände der Atome von der Pseudospiegelebene durch P(1), P(2) und O(1) sind eingetragen.

*Das Silizium–Sauerstoff-Polyeder*

Die Diphosphatgruppen des SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>AlIII werden durch Siliziumatome verknüpft. Jedes Siliziumatom ist

Tabelle 3. Valenzwinkel (°) des Silizium–Sauerstoff-Polyeders

O(2)–Si–O(5)	89,1	O(4)–Si–O(5)	90,1	O(3)–Si–O(5)	178,2
O(2)–Si–O(6)	88,5	O(3)–Si–O(7)	90,6	O(2)–Si–O(7)	177,4
O(2)–Si–O(4)	92,0	O(3)–Si–O(6)	91,0	O(4)–Si–O(6)	173,4
O(2)–Si–O(3)	90,7	O(7)–Si–O(6)	89,2		
O(4)–Si–O(3)	88,1	O(7)–Si–O(5)	89,7		
O(4)–Si–O(7)	90,4	O(5)–Si–O(6)	90,8		

Mittelwert 90,0

annähernd oktaedrisch von sechs terminalen Sauerstoffatomen umgeben (Fig. 6). Bindungslängen und Valenzwinkel der  $[\text{SiO}_6]$ -Gruppe sind aus Fig. 7 zu entnehmen bzw. in Tabelle 3 zusammengestellt. Die mittleren Fehler betragen für die Si–O-Abstände 0,012 Å, für die O–O-Abstände 0,018 Å und für die O–Si–O-Valenzwinkel  $0,7^\circ$ . Die Unterschiede zwischen den Si–O-Abständen schwanken um  $\pm 0,03$  Å, d.h. um  $\pm 2\%$  um den Mittelwert von 1,763 Å. Dabei liegen die beiden Sauerstoffatome mit den kürzesten Si–O-Abständen einander ebenso diametral gegenüber wie

diejenigen mit den längsten Si–O-Abständen (Fig. 7), so dass das Sauerstoffoktaeder in der Richtung O(3)–O(5) etwas gestaucht, in der Richtung O(4)–O(6) dagegen etwas gestreckt erscheint. Der Mittelwert der Oktaederkanten beträgt 2,493 Å und ist damit etwa so gross wie derjenige der Tetraederkanten (2,488 Å), ohne dass das  $[\text{SiO}_6]$ -Oktaeder gemeinsame Kanten mit den  $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern hat.

Die leichte Verzerrung des  $[\text{SiO}_6]$ -Oktaeders ist nicht auf die Si–O-Abstände beschränkt, sondern erstreckt sich auch auf die O–Si–O-Valenzwinkel. Die stärkste

Tabelle 4. Vergleich der Si–O-Bindungslängen in den bisher beschriebenen Strukturen mit Silizium in Oktaederkoordination

Bei den Si–O-Abständen des Hochdruck-Kalifeldspats ist zu berücksichtigen, dass die Oktaederpunktlage statistisch mit 75% Silizium und 25% Aluminium besetzt ist.

	Stishovit			
	Preisinger (1962)	Stishov & Belov (1962)	K(Al, Si <sub>3</sub> )O <sub>8</sub> (p) Ringwood <i>et al.</i> (1967)	SiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> AIII Bissert & Liebau
Si–O-Bereich (Å)	1,778	1,716–1,872	1,49–2,21	1,732–1,793
Si–O-Mittelwert (Å)	1,778	1,768	1,80	1,763
Zahl der verwendeten Reflex-Intensitäten	35	32	24	810

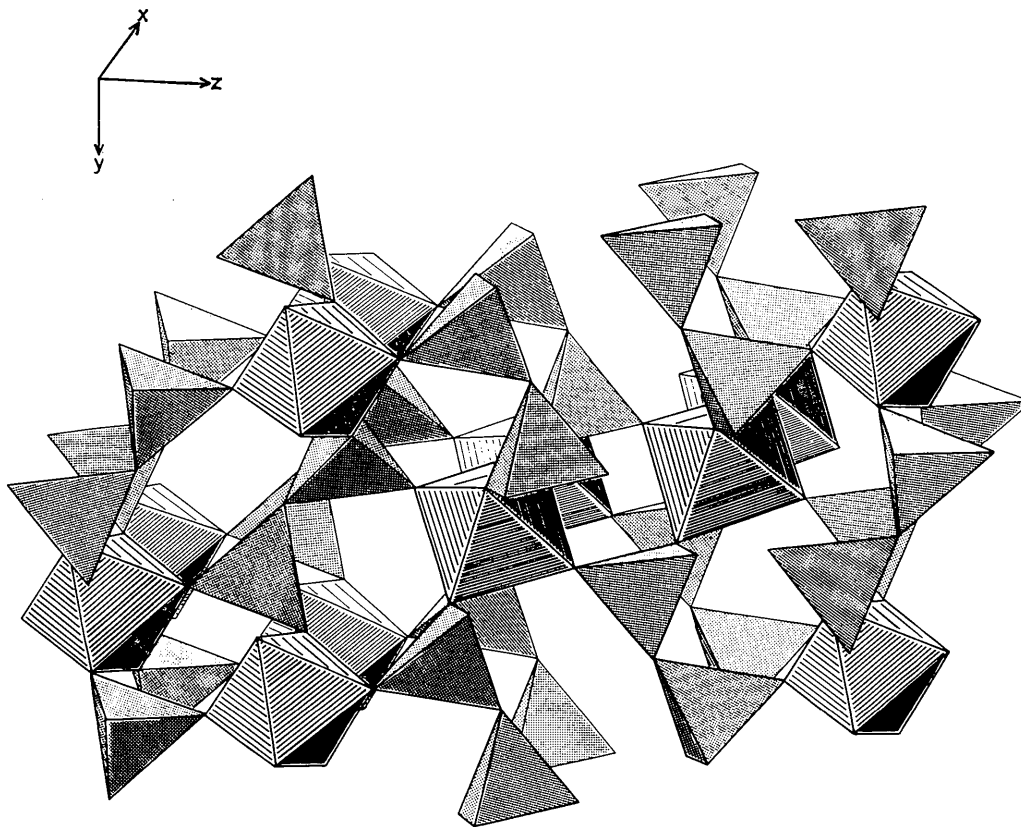


Fig. 6. Verknüpfung der Koordinationspolyeder in der Struktur von  $\text{SiP}_2\text{O}_7\text{AIII}$ .

Abweichung vom Idealwert  $180^\circ$  findet sich mit  $173,4^\circ$  bei der O(4)–Si–O(6)–Bindung. Der Mittelwert für die O–Si–O–Winkel, an denen benachbarte Sauerstoffatome beteiligt sind, ist mit  $90,0^\circ$  gleich dem Idealwert  $90^\circ$  des unverzerrten Oktaeders.

Der mittlere Si–O–Abstand im  $\text{SiP}_2\text{O}_7\text{AIII}$  ist mit  $1,763 \text{ \AA}$  etwa 9% grösser als der Mittelwert von  $1,62 \text{ \AA}$  in den Silikaten mit tetraedrisch koordiniertem Silizium (Smith & Bailey, 1963). Dagegen ist der Mittelwert der Kanten der  $[\text{SiO}_6]$ –Oktaeder der untersuchten Struktur mit  $2,493 \text{ \AA}$  um etwa 4% kürzer als der entsprechende Mittelwert ( $2,62 \text{ \AA}$ ) der Tetraederkanten in den Silikaten.

Die im  $\text{SiP}_2\text{O}_7\text{AIII}$  gefundenen Si–O–Abstände stimmen recht gut mit den von Preisinger (1962) und von Stishov & Belov (1962) für den Stishovit und den von Ringwood, Reid & Wadsley (1967) für Hochdruck-Kalifeldspat angegebenen Mittelwerten überein, doch sind die in den Schwankungen der Si–O–Abstände zum Ausdruck kommenden Verzerrungen der von Stishov & Belov und von Ringwood und Mitarbeitern angegebenen Strukturen wesentlich höher als die beim Siliziumdiphosphat gefundenen (Tabelle 4). Da den genannten Autoren nur relativ linienarme Pulveraufnahmen für die Strukturbestimmung zur Verfügung standen, glauben wir, den von uns aus Einkristallaufnahmen ermittelten Werten grösseres Gewicht beimessen zu dürfen. Wegen der grossen Bedeutung für die Kri-

stallchemie bei hohen Drucken soll auf die Oktaederkoordination des Siliziums vor allem im Hinblick auf den Charakter der Si–O–Bindung an anderer Stelle ausführlicher eingegangen werden (Liebau, 1970).

Die Grösse der Si–O–P–Valenzwinkel (Tabelle 5) zeigt keinen klaren Zusammenhang mit den Längen der zugehörigen Si–O– und P–O–Bindungen; diese Winkel scheinen jedoch im Durchschnitt umso grösser zu sein, je kürzer die Summen der beiden zugehörigen Bindungslängen sind. Der Mittelwert der im  $\text{SiP}_2\text{O}_7\text{AIII}$  gefundenen Si–O–P–Winkel liegt mit  $144,3^\circ$  etwas oberhalb der beiden Mittelwerte  $140$  und  $131^\circ$ , die für die Si–O–Si–Winkel in Strukturen mit tetraedrisch koordiniertem Silizium (Liebau, 1961) bzw. für die P–O–P–Winkel in Phosphaten mit kondensierten Anionen (Liebau, 1966) angegeben wurden.

Die numerischen Rechnungen wurden teils am Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt, teils am Rechenzentrum der Universität Kiel durchgeführt. Herrn Dr P. T. Beurskens, Delft, danken wir für die Bereitstellung des Rechenprogramms *Symbolic sign procedure* (Beurskens, 1964), Herrn M. Schlawne für die Anpassung von Rechenprogrammen an die Rechanlage des Rechenzentrums Kiel.

#### Literatur

- BEURSKENS, P. T. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 462.  
 BISSERT, G. (1969). Dissertation, Mathem. Naturwiss. Fakultät, Univ. Kiel.  
 BUERGER, M. J. (1967). *Vector Space*. New York: John Wiley.  
 CHAO, E. C. T., FAHEY, J. J. & LITTLER, J. (1962). *J. Geophys. Res.* **67**, 419.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *J. Chem. Soc.* p. 5486.  
 HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.  
 LEVI, R. G. & PEYRONEL, G. (1935). *Z. Kristallogr.* **92**, 190.  
 LIEBAU, F. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1103.

Tabelle 5. Zusammenhang zwischen der Grösse der Si–O–P–Valenzwinkel und der Summe der zugehörigen Si–O– und P–O–Abstände

Si–O–P–Winkel	Si–O plus P–O
P(1)–O(4)–Si 138.7°	3.302 Å
P(2)–O(6)–Si 139.6	3.276
P(1)–O(3)–Si 139.7	3.261
P(2)–O(7)–Si 145.1	3.276
P(1)–O(2)–Si 147.9	3.261
P(2)–O(5)–Si 155.0	3.233

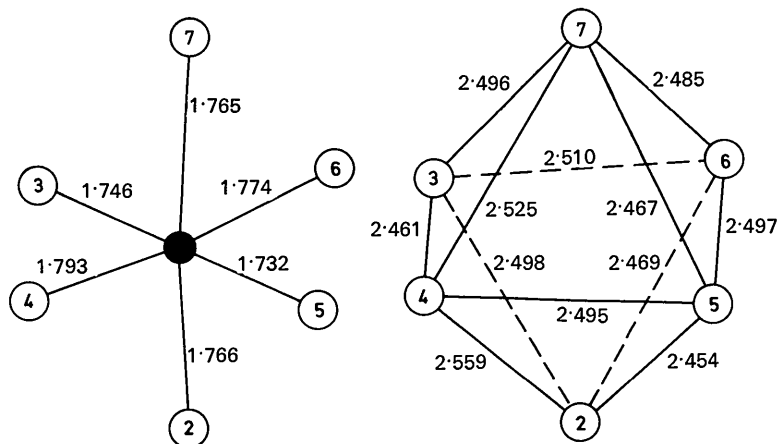


Fig. 7. Atomabstände des  $[\text{SiO}_6]$ –Oktaeders in Å.

- LIEBAU, F. (1966). *Fortschr. Min.* **42**, 266.  
 LIEBAU, F. (1970). In Vorbereitung.  
 LIEBAU, F., BISSERT, G. & KÖPPEN, N. (1968). *Z. anorg. allg. Chem.* **359**, 113.  
 LIEBAU, F. & HESSE, K. F. (1969). *Naturwissenschaften* **56**, 634.  
 MIRKIN, J. L. (1964). *Handbook of X-ray Analysis of Polycrystalline Materials*. New York: Consultants Bureau.  
 PREISINGER, A. (1962). *Naturwissenschaften*, **49**, 345.  
 RINGWOOD, A. E. (1967). *Earth Planet. Sci. Letters*, **2**, 255.  
 RINGWOOD, A. E., REID, A. F. & WADSLEY, A. D. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 1093.  
 SMITH, J. V. & BAILEY, S. W. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 801.  
 STISHOV, S. M. & BELOV, N. V. (1962). *Doklady. Akad. Nauk SSSR*, **143**, 951.  
 STISHOV, S. M. & POPOVA, S. V. (1961). *Geokhimiya*, 837.  
 VÖLLENKLE, H., WITTMANN, A. & NOWOTNY, H. (1963). *Mh. Chem.* **94**, 956.

*Acta Cryst.* (1970). B26, 240

## The Crystal Structure of 1,8,15,22-Tetra-aza-2,7,16,21-tetra-oxocyclo-octacosane, a Cyclic Dimeric Model of Nylon 66\*

BY MAURITS G. NORTHOLT

*Mellon Institute of Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania 15213, U.S.A.*

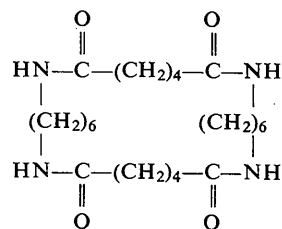
(Received 28 May 1969)

The crystal structure of 1,8,15,22-tetra-aza-2,7,16,21-tetra-oxocyclo-octacosane has been solved by direct methods using X-ray intensity data and refined by methods of full-matrix least squares. The crystals are monoclinic, space group  $P2_1/c$ , with cell dimensions  $a=9.732$  (4),  $b=24.951$  (8),  $c=10.845$  (4) Å,  $\beta=92^\circ 15'$  (2'). The final  $R$  value for 2363 observed reflections is 4.5%. All the hydrogen atoms were found and included in the refinement. The four molecules in the unit cell comprise pairs of two conformational isomers. The molecules are 28-membered rings, which are approximately rectangular in shape and lie on symmetry centers. Linked together by N-H---O=C hydrogen bonds, they form sheets parallel to the (010) plane.

### Introduction

This investigation is the second in a series of X-ray crystallographic studies of oligomeric models of polyamides. These studies are important because they provide an insight into the conformational aspects of both molecular 'rings' of large size and the related high polymers.

In the description of these oligomers of polyamides, it is convenient to use the symbolism of Zahn, Rahtgeber, Rexroth, Krzikalla, Lauer, Miró, Spoor, Schmidt, Seidel & Hildebrand (1956), who designate the adipic group  $-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$  by A and the hexamethylenediamine group  $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$  by B. The crystal-structure determination of the cyclic monomer of nylon 66,  $c[\text{B-A}]_1$ , has been described recently (Northolt & Alexander, 1968). In the present investigation we report the crystallographic study of the cyclic dimer cyclo-bis(hexamethylene-adipamide),  $c[\text{B-A}]_2$ , with the formal configuration



The preparation of this oligomer has been described by Zahn & Schmidt (1959).

### Experimental

The sample was supplied by H. Zahn of the Technische Hochschule, Aachen and suitable crystals were grown from a water solution. Weissenberg and precession photographs showed the crystals to be monoclinic and gave preliminary unit-cell dimensions that agreed with the values measured by von Dietrich, Zahn & Schmidt (1957). The cell constants were refined by least squares based on diffractometric measurement of the  $2\theta$  angles of 16 reflections. The cell constants are listed in Table I together with other crystallographic data.

\* This investigation was supported in part by Public Health Service Grant GM-12396 from the National Institutes of Health.