

bonds must superpose in the structure in such a way that a valid measure of the *difference* between O...O lengths in KHCO₃ and KDCO₃ is obtained. The degree of disordering must also be invariant with temperature. These would both appear reasonable assumptions if the disorder is of the form suggested above.

Summary

Convincing evidence has thus emerged to indicate the presence of a roughly 4:1 statistical disordering of the (HCO₃)₂⁻ and (DCO₃)₂⁻ dimers. Despite the fact that the refined occupation numbers of the (assumed) two dimeric orientations indicated a significantly greater percentage of the more dominant orientation in KDCO₃, it is not possible to ascertain from this work alone the extent to which the degree of disordering in each compound is specimen dependent. It is clear therefore that the present study can usefully be extended in several directions, *e.g.* low-temperature neutron diffraction studies, comparative studies using different crystals and different degrees of deuteration, disorder diffuse scattering studies (especially of KDCO₃ using neutrons).

The authors would like to express their appreciation to the other members of the Hydrogen Bond Group in Uppsala who have assisted in this work. The Swedish Natural Science Research Council and the Tricentennial Fund of the Bank of Sweden have provided the

grants to finance this work; their support is also hereby gratefully acknowledged.

References

- ALMLÖF, J., KVICK, Å. & THOMAS, J. O. (1973). *J. Chem. Phys.* **59**, 3901–3906.
 ARNDT, U. W. & WILLIS, B. T. M. (1966). *Single Crystal Diffraction*. Cambridge Univ. Press.
 BACON, G. E. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, 357–358.
 BERNSTEIN, J. & LEISEROWITZ, L. (1972). *Israel J. Chem.* **10**, 601–612.
 COPPENS, P. (1970). *Thermal Neutron Diffraction*, chap. 6. Edited by B. T. M. WILLIS. Harwell Post-Graduate Series, Oxford Univ. Press.
 COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* **30**, 255–261.
 COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
 CURRIE, M., SPEAKMAN, J. C. & CURRY, N. A. (1967). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 1862–1869.
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
 HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*, p. 163. New York: Benjamin.
 LUNDGREN, J.-O. (1974). *Crystallographic Computer Programs*, UUI-C-B13-4-01, Institute of Chemistry, Univ. of Uppsala, Sweden.
 PAWLEY, G. S. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 691–692.
 STEDMAN, R., ALMQVIST, L., RAUNIO, G. & NILSSON, G. (1969). *Rev. Sci. Instrum.* **40**, 249–255.
 THOMAS, J. O. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2037–2045.
 THOMAS, J. O., TELLGREN, R. & OLOVSSON, I. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1155–1166.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 2549

Struktur des borreichen Borphosphids

VON E. AMBERGER UND P. A. RAUH

Institut für Anorganische Chemie der Universität, D-8000 München 2, Meiserstrasse 1, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 8. März 1974; angenommen am 14. Juni 1974)

During the reduction of gaseous BBr₃ and PBr₃ with H₂ boron-rich boron phosphide with a variable content of phosphorus is deposited on a tantalum or boron nitride substrate at 900–1800°C. X-ray data of an untwinned single crystal with the formula B₁₂(P_{1.36}B_{0.64}) show a rhombohedral cell, space group *R* $\bar{3}m$ with $a = 5.2310(3)$ Å, $\alpha = 69^\circ 30' 36''$ ($10''$) (hexagonal setting: $a = 5.964$; $c = 11.814$ Å), R value = 0.040, one formula unit in the cell. The structure derives from the α -rhombohedral boron ($a = 5.06$ Å; $\alpha = 58.1^\circ$) with B₁₂ icosahedra on each corner. The long hole in the centre of the cell lies in line with the long cell diagonal, and is fully occupied with two single atoms, phosphorus and boron, in statistical distribution. The two single atoms have nearly ideal tetrahedral environments. Each is bonded to three B₁₂ icosahedra and to the other single atom. The model is not in accordance with the model of 'B₁₃P₂' (hex.: $a = 5.984$; $c = 11.850$ Å) with a three-atom chain P–B–P in the hole (Spinár & Wang, *Acta Cryst.* (1962). **15**, 1048–1049).

Einleitung

In der Literatur wird verschiedentlich über borreiche Bor-Phosphorphasen berichtet, so von Matkovich (1961*a, b*) über B₁₃P₂, Matkovich & Giese (1965) und

Peng Nien Chao & Chin-chi Mo (1963) sowie Burmester & Green (1967) über B₁₂P₂ bzw. B₆P, ausserdem Gruber (1966) über B₆...₁₀₀P. Matkovich (1961*a, b*) erhielt das Borphosphid durch Zusammenschmelzen von amorphem Bor und Aluminiumphosphid bei 1400–

1700°C als feines Pulver. Auf Grund von Pulveraufnahmen stellte er eine rhomboedrische Elementarzelle mit den hexagonalen Achsen $a=5,984$ und $c=11,850 \text{ \AA}$ auf. Er nahm eine dem rhomboedrischen Borcarbid $B_{13}C_2$ analoge Struktur an, d.h. an den Ecken der primitiven rhomboedrischen Elementarzelle sollte jeweils ein Ikosaeder aus Boratomen sitzen und der langgestreckte Hohlraum der Zelle sollte mit einer linearen P-B-P-Kette besetzt sein. Spinar & Wang (1962) führten auf dieser Grundlage eine Strukturrechnung mit den elf intensivsten Pulverlinien durch und bestätigten den Strukturvorschlag von Matkovich. Zellgrösse und postulierte Struktur stimmten gut mit der von den Autoren beobachteten Dichte, $2,72\text{--}2,74 \text{ g cm}^{-3}$, überein. Im Verlauf unserer umfangreichen Untersuchungen des Systems Bor-Phosphor konnten wir erstmals saubere Einkristalle der borreichen Verbindung darstellen und zur Strukturuntersuchung einsetzen.

Experimentelles

Bei der Reduktion gasförmiger Gemische aus Bortribromid und Phosphortribromid oder -chlorid mit Wasserstoff an heissen Substratflächen bilden sich, abhängig von Gaszusammensetzung und Substrattemperatur, borarmes Borphosphid BP, berthollides bor-

reiches Borphosphid (z.B. $B_{12}P_{1.36}B_{0.64}$) oder elementares Bor. Alle Abscheidungen gleichen dem elementaren Bor in chemischem Verhalten und Aussehen: grauschwarze, sehr harte, spröde Kristalle. Wir untersuchten die Bildung von Bor-Phosphor-Verbindungen im Temperaturbereich von 900 bis 1800°C . Bei verschiedenen Abscheidungstemperaturen wurde dabei das Dampfdruckverhältnis $BBr_3:PBr_3$ im Gasraum in einem weiten Bereich variiert. Über die Ergebnisse dieser Synthesen berichteten wir ausführlich an anderer Stelle (Amberger & Rauh, 1972). Die borreiche Phase bildete sich im gesamten Temperaturbereich bei Dampfdruckverhältnissen $BBr_3:PBr_3$ von $1:1$ bis $30:1$. Mit höherem Anteil der Phosphorkomponente im Gasgemisch erhielten wir die bekannte borarme Phase, das kubische Borphosphid BP. Mit niedrigerem Anteil der Phosphorkomponente erhielten wir die der jeweiligen Abscheidungstemperatur entsprechende Modifikation des elementaren Bors. Die besten Einkristalle des borreichen Borphosphids entstanden bei Abscheidungstemperaturen über 1600°C und Gasgemischen mit 15 bis 20 -fachem Überschuss der Borkomponente.

Die Dichte wurde nach der Schwebemethode ermittelt: $2,40$ bis $2,56 \text{ g cm}^{-3}$. Phosphor wurde nach v.Lorenz, Neubauer, Lücke & Spengler (1953) und Bor nach dem kolorimetrischen Verfahren von Ellis

Tabelle 1. Punktlagen, Lagebesetzung, Koordinaten und isotrope thermische Parameter mit Standardabweichungen σ in Klammern

(Grundlagen: rhomboedrische Raumgruppe $R\bar{3}m$; Temperaturfaktor = $\exp[-B \sin^2 \theta/\lambda^2]$)

Atom	Punkt-lage	Lage-besetzung	x	y	z	$B[\text{Å}^2]$
P	2(c)	0,7872	0,4069 (1)	0,4059 (1)	0,4059 (1)	0,132 (1,1)
B	6(h)	1,0	0,8149 (2)	0,8149 (2)	0,2848 (4)	0,634 (1,8)
B	6(h)	1,0	0,9874 (2)	0,9874 (2)	0,6726 (4)	0,648 (1,8)

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturaktoren

H				K				L				GPP				FC				FC															
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

(1953) bestimmt. Die individuellen Kriställchen, die für die Strukturbestimmung verwendet wurden, konnten wegen ihrer zu geringen Masse weder zur Dichtebestimmung noch zur Analyse verwendet werden.

Die Arbeiten zur Strukturbestimmung wurden dadurch erheblich erschwert, dass der überwiegende Teil der Kristalle – auch der sehr kleinen und optisch einwandfreien – verzwillingt war. Weissenberg und Präzessionsaufnahmen eines nicht verzwillingten Kristalls zeigten rhomboedrische Symmetrie, Raumgruppe $R\bar{3}m$. Dieser Kristall wurde anschliessend zur genauen Messung am automatischen Einkristalldiffraktometer verwendet. Dabei wurden mit $Mo K\alpha$ -Strahlung die relativen Intensitäten aller Reflexe einer Viertelkugel des reziproken Gitters (entsprechend einer monoklinen Aufstellung) bis zur Obergrenze $\sin \theta/\lambda = 1,01 \text{ \AA}^{-1}$ vermessen. Somit wurden alle in $R\bar{3}m$ unabhängigen Reflexe mehrfach erfasst. Von den 1110 Daten wurden 243 aussortiert, deren Verhältnis Untergrund/Intensität grösser als 0,75 war. Von den symmetrieverbundenen übrigen Reflexen wurden Mittelwerte der Intensitäten gebildet. Ihre Abweichung war stets sehr gering und innerhalb der Messgenauigkeit (0,5–2%). Insgesamt erhielten wir damit Intensitäten von 329 unabhängigen Reflexen.

Polarisations- und Lorentzkorrektur wurden wie üblich durchgeführt. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden, da der verwendete Kristall sehr klein war (geschätzte Kantenlängen: 0,02–0,04 mm). Die Daten unseres ursprünglich monoklin justierten Kristalls führten über Patterson- und Fouriersynthesen zu einem Strukturmodell, das rhomboedrische Symmetrie zeigte: Die Boratome waren zu B_{12} -Ikosaedern zusammengefasst, deren Zentren in je einer Rhomboederecke lagen. Im Inneren des Rhomboeders befanden sich zwei Plätze mit grösserer Elektronendichte. Sie ordneten wir in erster Näherung den Phosphoratomen zu.

Die Struktur wurde mit allen 329 Reflexen auf der Basis der Raumgruppe $R\bar{3}m$ zunächst in zwei Zyklen nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate in Lagekoordinaten aller Atome und im Skalenfaktor verfeinert. Daran anschliessend wurde die Lagebesetzungszahl der Phosphorlage und schliesslich nochmals Koordinaten, Skalenfaktor und die isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Der beste damit erzielte R -Wert ($\sum ||F_{\text{beob}}| - |F_{\text{ber}}|| / \sum |F_{\text{beob}}|$) betrug 0,040.

Tabelle 1 enthält Lagebesetzungszahlen, Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren B aller drei Punktlagen auf der Grundlage der Raumgruppe $R\bar{3}m$. Die Boratome besetzen zwei Punktlagen $6(h)$ und die Phosphoratomene eine Punktlage $2(c)$. Tabelle 2 enthält die beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren: 329 Werte, gerechnet nach der Raumgruppe $R\bar{3}m$.

Beschreibung der Struktur

Die Struktur der borreichen Bor-Phosphor-Phase leitet sich von der des α -rhomboedrischen Bors (Decker &

Kasper, 1959) ab und ist nahe verwandt mit der Struktur des rhomboedrischen Borcarbids $B_{13}C_2$ (Kosobutzki, 1973; Zhdanov & Sevast'yanov, 1941). Im Vergleich zum α -rhomboedrischen Bor und zum Borcarbid ist die rhomboedrische Zelle noch mehr aufgeweitet. Zellkonstanten siehe Tabelle 3. Die Zellgrösse des bertholliden borreichen Borphosphids stimmt mit den Angaben von Matkovich (1961b) für $B_{13}P_2$ gut überein. Die B_{12} -Ikosaeder in den Ecken sind nicht ganz regelmässig ausgebildet. Analog der C-B-C-Kette im rhomboedrischen Borcarbid (Kosobutzki, 1973) sollte zwischen den acht Ikosaedern eine Dreierkette P-B-P liegen (Matkovich, 1961a; Spinar & Wang, 1962). Rechnungen auf dieser Grundlage brachten jedoch sehr unbefriedigende Ergebnisse: R -Wert um 0,53. Zum richtigen Ergebnis gelangten wir schliesslich, als wir statt der Dreiergruppe P-B-P nur zwei Atome im Hohlraum belassen. Die Plätze dieser Atome sind mit 2,22 Å so nahe benachbart, dass zwischen ihnen eine Bindung möglich ist; für ein weiteres Atom dazwischen ist sicher kein Platz. Ein Differenz-Fourier-Schnitt in der rhomboedrischen Ebene ($1\bar{1}0$) – phasiert nur mit den Parametern der Ikosaederatome – bestätigt dieses Modell (Fig. 1): Neben grossen, verwaschenen Bereichen mit schwach positiven Werten, denen chemisch keine Bedeutung zukommt, erscheinen nur zwei scharfe, hohe Peaks. Die Verfeinerung der Lagebesetzungszahl dieser Phosphorlage im Least-Squares Rechenverfahren zeigte jedoch, dass in unserem Kristall die Elektronendichte auf dieser Punktlage erheblich kleiner ist, als für die volle Besetzung, d.h. für $B_{12}P_2$, erforderlich wäre. Die Elektronendichte entspricht einer 78,7-prozentigen Besetzung der Phosphor-Lage.

Tabelle 3. Zellkonstanten von α -rhomboedrischem Bor, rhomboedrischem Borcarbid $B_{13}C_2$ und Borphosphid $B_{12}(P_{1,36}B_{0,64})$

	$a(\text{Å})$	$\alpha(^{\circ})$
α -rhomb. Bor	5,06	58,1
Borcarbid	5,19	65,3
Borphosphid	5,231	69,51

Auf Grund dieser Ergebnisse können wir also annehmen, dass wir in unserem Kristall eine Verbindung $B_{12}P_{1,57}$ vorliegen haben, in der ca. $\frac{1}{4}$ der Phosphorplätze nicht besetzt ist. Das würde bedeuten, dass derjenige Teil der Ikosaederatome, der sich im Bereich dieser Lücken befindet, keine externen Bindungen ausbilden kann, und dass ebenso einem Teil der Phosphoratomene die Möglichkeit zu einer vierten Bindung fehlt. Deshalb halten wir es vom chemischen Standpunkt aus für wahrscheinlich, dass auf dieser Punktlage neben Phosphor- auch Boratome sitzen, und zwar in einem solchen Verhältnis zueinander, dass bei unveränderter Gesamtelektronenzahl die Punktlage voll besetzt ist. Das würde für den Kristall die kristallographische Formel $B_{12}(P_{1,36}B_{0,64})$ ergeben. Rechnerisch zwischen den

beiden Möglichkeiten, $B_{12}P_{1,57}$ und $B_{12}(P_{1,36}B_{0,64})$ bei praktisch gleichem R -Wert nicht zu unterscheiden. Die Letztere stimmt jedoch wesentlich besser mit unseren analytischen Befunden überein. Bei praktisch gleicher röntgenographischer Zellgröße und dem gemessenen Dichtebereich von 2,40 bis 2,56 $g\ cm^{-3}$ schwankt der Phosphorgehalt erheblich (15 bis 25 Gew. %). Wären bei den Kristallen mit geringem Phosphorgehalt die restlichen Phosphorplätze leer, so müssten diese Kristalle die wesentlich geringere Dichte von nur 2,10 bis 2,20 $g\ cm^{-3}$ besitzen. Bei Besetzung der leeren Phosphorplätze mit Boratomen gelangen wir wieder in den von uns gefundenen Dichtebereich von 2,40 bis 2,56 $g\ cm^{-3}$. Bei vollständiger Besetzung der Punktlage mit Phosphoratomen (Zusammensetzung $B_{12}P_2$) sollte die Dichte 2,63 $g\ cm^{-3}$ und der Phosphorgehalt 32,3 Gew. % betragen. Beide Werte wurden in keinem unserer Versuche erreicht.

Bindungsverhältnisse

Fig. 2 zeigt eine Projektion des borreichen Borphosphids auf die rhomboedrische ($1\bar{1}0$)-Ebene. Die B_{12} -Icosaeder III und IV bzw. III' und IV' sowie die Einzelatome A' liegen dabei um die Hälfte der hexagonalen Achse a über bzw. unter dem Rest der Zeichnung. Jedes ikosaedrische Boratom bildet fünf intraikosaedrische Bindungen zu benachbarten Boratomen aus und zusätzlich eine externe Bindung. Bei den rhomboedrischen Atomen, B(7), ..., B(12), ist das eine Bindung zu einem benachbarten Icosaeder, bei den äquatorialen Atomen, B(1), ..., B(6), ist dies eine Bindung zu den Einzelatomen A, A'. Tabelle 4 enthält die Bindungsabstände, Tabelle 5 die Bindungswinkel. Die externen Bindungen verlaufen nicht genau parallel zu den fünfzähligen Icosaederachsen; die Icosaeder selbst sind geringfügig verzerrt. Jedes Einzelatom A, A' bildet in dieser Struktur vier Bindungen aus, drei davon zu Icosaeder-Boratomen und eine zum benachbarten Einzelatom. Die Bindungsrichtungen sind fast tetraedrisch (Tab. 5).

Tabelle 4. *Intraikosaedrische und externe Bindungslängen*

Alle e.s.d.'s sind kleiner als $1 \cdot 10^{-2}$. A Einzelatom. B_{rh} rhomboedrisches Boratom. $B_{\text{äq}}$ äquatoriales Boratom.

Atome, Abstand [\AA], (Häufigkeit)			
Intraikosaedrische Bindungen		Externe Bindungen	
$B_{rh}-B_{rh}$	1,876 (6)	$B_{\text{äq}}-A$	1,897
$B_{\text{äq}}-B_{\text{äq}}$	1,755 (6)	B_{rh} -Nachbar-ikosaeder	1,730
B(1)-B(10)	1,809 (6)	A-A	2,224
B(1)-B(8)	1,775 (12)		

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Gesellschaft von Freunden und Förderern der Universität München für die grosszügige Unterstützung

Tabelle 5. *Intraikosaedrische und externe Bindungswinkel*

Alle e.s.d.'s sind kleiner als $1 \cdot 10^{-1}$. Indizierung aller Atome wie auf Fig. 2.

Atomgruppe	Winkel($^\circ$)	Häufigkeit
B(5)-B(1)-B(6)	106,15	12
B(5)-B(1)-B(8)	59,73	12
B(5)-B(1)-B(9)	111,74	12
B(5)-B(1)-B(10)	61,65	12
B(8)-B(1)-B(9)	63,83	6
B(10)-B(1)-B(9)	112,74	6
B(2)-B(7)-B(4)	58,62	12
B(2)-B(7)-B(8)	104,87	12
B(2)-B(7)-B(3)	104,41	6
B(2)-B(7)-B(9)	58,08	12
B(4)-B(7)-B(9)	105,16	12
B(8)-B(7)-B(9)	60,00	6
B-A-B	112,82	2
A-B(5)-B(12)	114,95	2
A-B(5)-B(10)	123,11	1
A-B(5)-B(1)	123,31	2

der Arbeit. Dem Consortium für Electrochemische Industrie, München, danken wir für wertvolle Sachspenden.

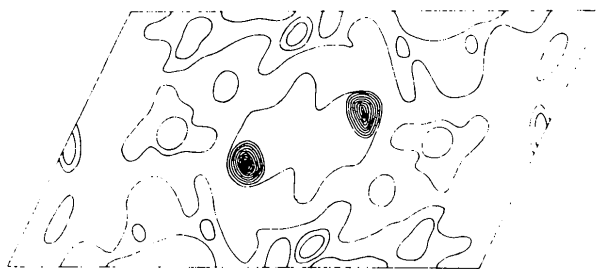


Fig. 1. Differenz-Elektronendichte-Schnitt durch die Elementarzelle in der rhomboedrischen ($1\bar{1}0$)-Ebene, phasiert nur mit den Parametern der Icosaeder-Atome.

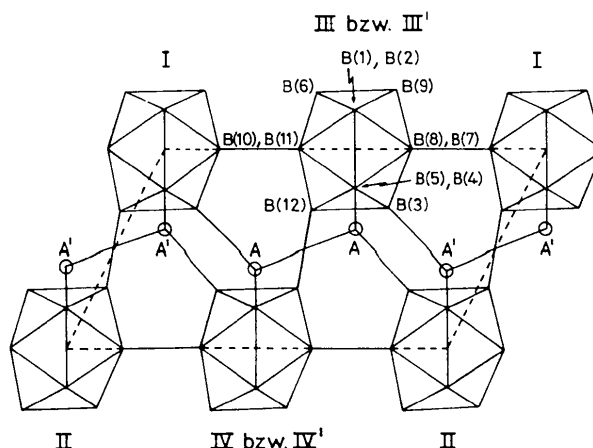


Fig. 2. Projektion der Zelle des borreichen Borphosphids auf die rhomboedrische ($1\bar{1}0$)-Ebene. B(1), ..., B(6) in Bezug auf $[111]$ 'äquatoriale' Boratome. B(7), ..., B(12) 'rhomboedrische' Boratome. A, A' Einzelatome (Phosphor oder Bor). Bei übereinanderliegenden Atomen steht das obere Atom an erster Stelle.

Literatur

- AMBERGER, E. & RAUH, P. A. (1972). *J. Cryst. Growth*, **16**, 259–264.
- BURMESTER, R. A. & GREENE, P. E. (1967). *Trans. Met. Soc. AIME*, **239**, (3), 408–413.
- DECKER, B. F. & KASPER, J. S. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 503–506.
- ELLIS, G. H. (1953). In HOUBEN-WEYL: *Methoden der organischen Chemie*, Bd. 2, *Analytische Methoden*, 4. Aufl. S. 208–209. Stuttgart: G. Thieme Verlag.
- GRUBER, B. A. (1966). US-Patent Nr. 3.260.571.
- KOSSOBUTZKI, K. H. (1973). Dissertation, Universität Bonn, BRD.
- LORENZ, N. VON, NEUBAUER, H., LÜCKE, F. & SPENGLER, W. (1953). In FRESENIUS-JANDER: *Handbuch der analytischen Chemie*, Teil III, *Quantitative Analyse*, V. Hauptgruppe, S. 33–35. Berlin: Springer Verlag.
- MATKOVICH, V. I. (1961a). *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 1804–1806.
- MATKOVICH, V. I. (1961b). *Acta Cryst.* **14**, 93–94.
- MATKOVICH, V. I. & GIESE, R. (1965). *U.S. Govt. Res. Develop. Rep.* **40**, (3), 92–93.
- PENG NIEN CHAO & CHIN'CHI MO (1963). *K'o Hsueh T'ung Pao*; cit.: *Chem. Abs.* **60**, 10198c (1964).
- SPINAR, L. H. & WANG, C. C. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1048–1049.
- ZHDANOV, G. S. & SEVAST'YANOV, G. N. (1941). *C. R. Acad. Sci. URSS*, **32**, 432–433.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 2553

Die Kristallstruktur des Silbersulfidorthosilicates, $\text{Ag}_8\text{S}_2\text{SiO}_4$

VON E. SCHULTZE-RHONHOF*

Chemisches Institut der Universität Bonn, 53 Bonn, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 10. April 1974; angenommen am 18. Juni 1974)

The crystal structure of $\text{Ag}_8\text{S}_2\text{SiO}_4$ has been determined by Patterson and Fourier syntheses and least-squares refinement (final R value: 5.1%). Three-dimensional intensity data were obtained with an automatic single-crystal diffractometer. The compound is tetragonal, space group $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19}) with four formula units per unit cell; $a = 7.005$ (5), $c = 17.75$ (3) Å. The silver sublattice of $\text{Ag}_8\text{S}_2\text{SiO}_4$ may be described as a distorted and expanded superlattice of the structure of metallic silver. The octahedral holes of this packing are partially occupied, in an ordered way, by sulphur atoms or silicate groups. The structure contains two rather short silver-sulphur bonds of 2.17 (9) Å.

Einleitung

Bei der Darstellung des Tetraargentotellurperchlorates (Schultze-Rhonhof, 1972) auf Wasserglasgelen nach Schultze-Rhonhof & Bergerhoff (1966) entstanden in einigen wenigen Ansätzen schwarze, tetragonal-bipyramidale Kristalle, die wir zunächst für ein weiteres Argentotellurperchlorat hielten. Unerwarteterweise fand sich aber bei der Analyse unter der Mikrosonde weder Tellur noch Chlor, dafür aber Schwefel und Silicium. Offenbar ist im Laufe der Zeit (ca. drei Jahre) Schwefelwasserstoff aus der Laborluft in diese Ansätze eingedrungen. Nach dem quantitativen Ergebnis der Mikrosondonanalyse (Vergleichssubstanzen: AgCl , Ag_2SO_4 , Sodalith, Ag_2Te) muss diesen Kristallen die Summenformel $\text{Ag}_8\text{S}_2\text{SiO}_4$ zugeschrieben werden.

Experimentelles

Aus den systematischen Auslöschungen (Reflex nur vorhanden, wenn hkl : $h+k+l=2n$; $hk0$: $h,k=2n$; hhl : $2h+l=4n$) ergibt sich die tetragonale Raumgruppe

$I4_1/amd$ (D_{4h}^{19}). Aus Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen (Mo $K\alpha$ -Strahlung) wurden die Gitterkonstanten $a = 7,005$ (5); $c = 17,75$ (3) Å bestimmt. Aus der Dichte $D_o = 7,3$ g cm^{-3} (bestimmt durch Wiegen und Ausmessen des Kristalles) ergibt sich, dass die Elementarzelle 4 Formeleinheiten $\text{Ag}_8\text{S}_2\text{SiO}_4$ enthält. (Mit $M = 1019,16$ und $n = 4$ errechnet sich die Röntgendichte $D_x = 7,77$ (3) g cm^{-3} .)

Für die Kristallstrukturbestimmung wurden die Intensitäten von 261 unabhängigen Reflexen bis zu einem Winkel $\theta = 32^\circ$ (entspr. $\sin^2 \theta / \lambda^2 = 0,55$) mit monochromatischer Mo $K\alpha$ -Strahlung auf dem automatischen Zählrohrdiffraktometer PAILRED (Weissenberggeometrie, vgl. Schultze-Rhonhof, 1973) an einem tetragonal-bipyramidalen Kristall von 0,5 mm Länge und 0,18 mm grösstem Durchmesser vermessen (ω -scan; $\omega/2 = 1,5^\circ$, Winkelgeschwindigkeit $\frac{1}{2}^\circ \text{Min}^{-1}$ Untergrund auf jeder Seite 60 s gemessen.) Die Qualität eines Messwertes wurde nach seiner Standardabweichung Q_M , berechnet aus den Zählraten im Reflex A_R und im Untergrund A_U sowie dem Messzeiten im Reflex T_R und im Untergrund T_U nach der Gleichung

$$Q_M = (A_R/T_R^2 + A_U/T_U^2)^{1/2}$$

(Friedländer & Kennedy, 1962), beurteilt. Unmessbar

* Gegenwärtige Anschrift: D53 Bonn 1, Amsterdamer Str. 15, Bundesrepublik Deutschland