

References

- ALTONA, C., GEISE, H. J. & ROMERS, C. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 13–32.
 DUAX, W. L. & NORTON, D. A. (1975). *Atlas of Steroid Structure*. New York: Plenum.

- NASSIMBENI, L. R., RUSSELL, J. C. & CRAGG, G. M. L. (1977). *Acta Cryst.* **B33**. In the press.
 SHELDRIK, G. M. (1977). Private communication.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 3584–3586

Silber(I)-disilicat

VON M. JANSEN

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus Liebig-Universität, Heinrich-Buff-Ring 58, 63 Giessen, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 10. Mai 1977; angenommen am 6. Juli 1977)

Abstract. Ag₆Si₂O₇, monoclinic, *P2₁/n* (No. 13), *a* = 10.264 (4), *b* = 5.259 (3), *c* = 8.052 (4) Å, β = 110.5 (1)°, *Z* = 2, *D*_o = 6.58, *D*_c = 6.655 g cm⁻³. The structure was solved by direct methods (Ag positions) and Fourier syntheses; the final *R* value was 6.2%. Bond lengths and angles of Si₂O₇⁶⁻ are in agreement with those in earlier investigated disilicates; the relevant Ag–O distances range from 2.18 to 2.76 Å.

Einleitung. Wegen der thermischen Zersetzlichkeit von Ag₂O waren Silbersilicate bisher nur über topochemische Reaktionen von geschmolzenem AgNO₃ mit Alkalisilicaten zugänglich (Thilo & Wodtke, 1958; Wodtke & Jost, 1962; Liebau, 1961). Die Anwendung hoher Sauerstoffdrucke ermöglicht es, Silbersilicate auf direktem Wege durch Umsetzung von Ag₂O mit SiO₂ zu synthetisieren; durch Vergleich der so erhaltenen Silicate mit den durch Ionenaustausch dargestellten soll festgestellt werden, inwieweit Zusammensetzung und Aufbau der bis jetzt bekannten Silbersilicate durch das ursprüngliche Alkalisilicat bestimmt sind. Bei diesen Untersuchungen wurde das vorher unbekannte Ag₆Si₂O₇ in Form leuchtend roter, unregelmässig gewachsener Einkristalle erhalten. Zur Darstellung wurden Gemenge von Silber(I)-oxid und Tiefquarz im molaren Verhältnis von 3:1 intensiv vermahlen (Achatkugelmühle) und anschliessend in einem gegen Sauerstoff resistenten Stahlautoklaven erhitzt (*t* = 580°C, *P*_{O₂} = 2000 atm, Reaktionsdauer = 6 d, Aufheizrate = 5° min⁻¹, Abkühlrate = 1° min⁻¹). Für die röntgenographischen Untersuchungen wurde ein Einkristall mit einem Durchmesser von ungefähr 0,07 mm ausgewählt: Metrik und Symmetrie wurden aus einem vollständigen Satz von Filmaufnahmen bestimmt, während die Intensitätsmessung mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer vorgenommen wurde (PW 1100, Mo *K*α, ω/2θ-Abtastung, 0,04°

s⁻¹, Graphitmonochromator, 4° < θ < 35°, 1761 unabhängige Reflexe). Es wurde eine Lorentz- und Polarisationsfaktor-Korrektur, jedoch keine Absorptionskorrektur durchgeführt ($\mu R \approx 0,47$). Die Schweratomlagen wurden mittels direkter Methoden (Sheldrick, 1976) ermittelt, Si- und O-Positionen entnahm man anschliessenden (*F*_o – *F*_c)- und *F*_o-Fouriersynthesen. Die Orts- und anisotropen Temperaturparameter wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate mit vollständiger Matrix verfeinert. 351 Reflexe mit *I* < σ(*I*) wurden hierbei nicht berücksichtigt, gewichtet wurde mit $w = k/[\sigma^2(F_o) + gF_o^2]$, σ aus der Zählstatistik, *k* und *g* wurden gegen Ende der Verfeinerung (Änderung der Orts- und Temperaturparameter < 1/10 der Standardabweichungen) freigegeben und konvergierten gegen 1,32 bzw. 0,00053 (Sheldrick, 1976). Atomformfaktoren sowie Korrekturen bezüglich der anomalen Dispersion wurden den Arbeiten von Cromer & Mann (1968) sowie Cromer & Liberman (1970) entnommen. Die endgültigen *R*-Werte betragen $R_w = \Sigma w^{1/2}|F_o - F_c| / \Sigma w^{1/2}|F_o| = 0,060$, $R = \Sigma |F_o - F_c| / \Sigma |F_o| =$

Tabelle 1. Atomkoordinaten (×10⁴) und isotrope Temperaturfaktoren, exp(–8π²U sin² θ/λ²), mit Standardabweichungen in Klammern

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (Å ² × 10 ³)
Ag(1)	1323 (1)	2276 (2)	5800 (1)	244
Ag(2)	6000 (1)	3018 (2)	2871 (1)	208
Ag(3)	3851 (1)	2425 (2)	4495 (1)	227
Si	–1380 (2)	2816 (5)	6628 (3)	115
O(1)	6338 (7)	5915 (14)	–1801 (9)	182
O(2)	5142 (7)	8395 (15)	2694 (9)	192
O(3)	6882 (7)	1986 (15)	435 (9)	193
O(4)	2500	8313 (16)	2500	206

Tabelle 2. Abstände (Å) und Bindungswinkel (°) in $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$

Die Standardabweichungen sind in Klammern in Einheiten der letzten Dezimalstelle angegeben.

Ag(1)—O(2)	2,284 (6)	Ag(3)—O(2)	2,178 (6)
—O(1)	2,306 (6)	—O(1)	2,284 (6)
—O(3)	2,357 (6)	—O(1)	2,573 (6)
—Ag(1)	2,951 (2)	—O(4)	2,761 (6)
Ag(2)—O(3)	2,192 (6)	—Ag(2)	2,949 (1)
—O(1)	2,317 (6)	Si—O(3)	1,618 (11)
—O(3)	2,492 (6)	—O(2)	1,626 (11)
—O(2)	2,573 (6)	—O(1)	1,634 (10)
—Ag(3)	2,949 (1)	—O(4)	1,653 (10)
Si—O(4)—Si	137,9 (5)	O(2)—Si—O(3)	109,8 (6)
O(1)—Si—O(2)	110,7 (6)	O(2)—Si—O(4)	108,5 (6)
O(1)—Si—O(3)	110,2 (6)	O(3)—Si—O(4)	108,7 (6)
O(1)—Si—O(4)	108,9 (6)		

0,062. In Tabelle 1 bzw. 2 sind die Strukturparameter bzw. Abstände und Winkel zusammengestellt.*

* Die Liste der Strukturparameter und die Koeffizienten U_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32850: 11 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

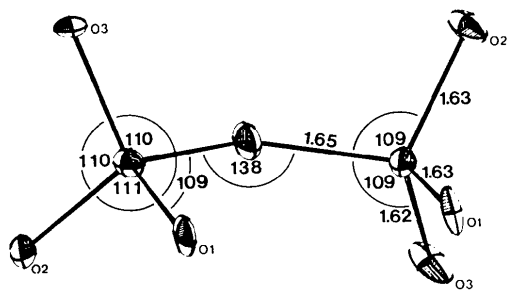


Fig. 1. Das $\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}$ -Anion in $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$. Die Punktsymmetrie des Anions ist 2.

Diskussion. Es sind verschiedene Möglichkeiten beschrieben worden, Verbindungen mit Pyroanionen $\text{X}_2\text{O}_7^{2-}$ nach kristallchemischen Gesichtspunkten zu ordnen (z.B. Brown & Calvo, 1969; Felsche, 1973; Clark & Morley, 1976); jedoch bereitet es Schwierigkeiten, alle Strukturen mit Pyroanionen nach den jeweils vorgeschlagenen Kriterien zu erfassen. Dies ist offensichtlich darauf zurückzuführen, dass wegen der Flexibilität der Pyroanionen bezüglich $\text{X}-\text{O}-\text{X}$ Winkel und Konformation sowie der daraus folgenden Empfindlichkeit gegenüber Packungseffekten eine Vielzahl verschiedener Kristallstrukturen auftreten. $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ lässt sich am ehesten nach Clark & Morley (1976) einordnen: nach Konformation und Si—O—Si Winkel (vgl. Tabelle 2 und Fig. 1) liegt ein 'dichromat-ähnliches' Pyroanion vor. Der Si—O—Si-Winkel ist kleiner als 140° , die terminalen O-Atome stehen ekliptisch zueinander und der Brückensauerstoff ist ausser von zwei Si-Atomen wenigstens von einem Ag-Atom koordiniert. Obwohl 'dichromat-ähnliche' Anionen relativ häufig sind, besteht nur zu dem Pyroanion in $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ (Völlenkne, Wittmann & Nowotny, 1969) eine engere topologische Verwandtschaft. Dies liegt möglicherweise daran, dass in diesen beiden Disilicaten ein Kation (Li bzw. Ag) je ein terminales O-Atom der beiden Hälften des Pyroanions verbrückt.

Für die Anordnung der Pyroanionen relativ zueinander werden zwei Grenzfälle unterschieden: (a) die Si—Si Verbindungslinien der einzelnen $\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}$ -Anionen liegen parallel zueinander ('end on'); (b) die Si—Si Verbindungslinien der einzelnen $\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}$ -Anionen stehen im rechten Winkel aufeinander ('perpendicular').

Wie man Fig. 2 entnehmen kann, sind die Pyroanionen in $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ gemäss Fall a gepackt; diesbezüglich besteht also ein Unterschied zu dem im Sinne von Fall b gepackten $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$. Während die erste Koordinationssphäre von Si in $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ der Erwartung entspricht, treten die von Silber häufig angestrebten linearen AgO_2 -Gruppierungen nicht auf. Die Umgebungen der Ag-Atome sind entsprechend ihrer unterschiedlichen Funktionen in der Kristallstruktur unterschiedlich: Ag(1) ist einseitig durch die drei terminalen Sauerstoffatome

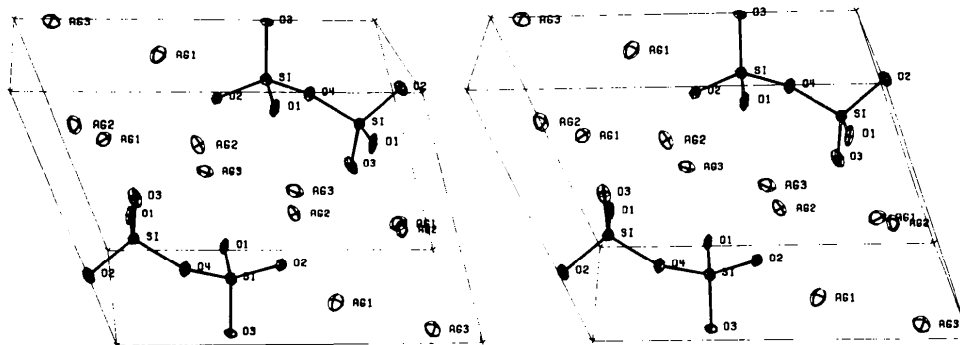


Fig. 2. Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$.

O(1), O(2) und O(3) eines Pyroanions koordiniert, Ag(2) verknüpft vier verschiedene Disilicatanionen über die terminalen O(3), O(1), O(3) und O(2), Ag(3) schliesslich verbrückt beide O(1) einer $\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}$ -Gruppe mit O(2) und O(4) zweier weiterer Anionen. Wie schon bei anderen silberreichen Oxiden (vgl. Keller & Müller-Buschbaum, 1973; Jansen, 1975) treten auch in $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ mit 2,95 Å vergleichsweise kurze Ag—Ag Abstände auf (im metallischen Silber ist $d_{\text{Ag—Ag}} = 2,89$ Å).

Herrn Professor Dr R. Hoppe danke ich herzlich für die Überlassung von Institutsmitteln, Herrn W. Scheld für die Mitarbeit bei den präparativen Untersuchungen.

Literatur

- BROWN, I. D. & CALVO, C. (1969). *J. Solid State Chem.* **1**, 173–179.
- CLARK, G. M. & MORLEY, R. (1976). *Chem. Soc. Rev.* **5**, 269–295.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- FELSCH, J. (1973). *Struct. Bond.* **13**, 99–197.
- JANSEN, M. (1975). *Z. Naturforsch.* **30b**, 854–858.
- KELLER, H.-L. & MÜLLER-BUSCHBAUM, H. (1973). *Z. Naturforsch.* **28b**, 263–267.
- LIEBAU, F. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 537–538.
- SHELDRIK, G. M. (1976). Programmsystem *SHELX*. Univ. of Cambridge, England.
- THILO, E. & WODTKE, F. (1958). *Z. anorg. allgem. Chem.* **295**, 247–261.
- VÖLLENKLE, H., WITTMANN, A. & NOWOTNY, H. (1969). *Mh. Chem.* **100**, 295–303.
- WODTKE, F. & JOST, K.-H. (1962). *Z. anorg. allgem. Chem.* **314**, 341–344.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 3586–3589

1,3-Di-tert-butyl-2,4-bis(dimethylamino)-2,4-dithio-cyclo-di(phosphazane)

BY KENNETH W. MUIR

Department of Chemistry, University of Glasgow, Glasgow G12 8QQ, Scotland

(Received 30 May 1977; accepted 10 July 1977)

Abstract. $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_2$, $M_r = 356.5$. (i) *cis*-Isomer, m.p. 214°C, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 9.255$, $b = 15.215$, $c = 14.927$ Å, $\beta = 109.33^\circ$, $V = 1983$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.194$ g cm⁻³; Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 4.1$ cm⁻¹. (ii) *trans*-Isomer, m.p. 256°C, orthorhombic, $Pbca$, $a = 12.50$, $b = 12.35$, $c = 12.62$ Å, $V = 1948$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.215$ g cm⁻³, molecular symmetry C_i ; Cu $K\alpha$, $\lambda = 1.5418$ Å. The structure of the *cis*-isomer has been determined from 2728 diffractometric intensity data refined to $R = 0.042$. The phosphazane ring is non-planar, as is the coordination of the endocyclic N atoms, whereas the dimethylamino PNC₂ units are flat.

Introduction. Geometric isomers of $[\text{Me}_2\text{NP}(\text{S})\text{NBU}^t]_2$ have recently been isolated by Keat & Thompson (1977). Clearcut assignment of a *cis* or *trans* configuration to each isomer proved difficult on the basis of spectroscopic experiments. Accordingly, diffraction studies were initiated.

The space groups and cell dimensions of both isomers were first determined from oscillation and Weissenberg photographs. In the orthorhombic isomer crystallographic C_i symmetry is imposed on each

molecule. Since this is consistent only with a *trans* configuration no further experiments were undertaken with the orthorhombic isomer.

No symmetry is imposed on the molecules in the monoclinic modification and a complete structure analysis was therefore carried out. Full descriptions of the techniques used have been given elsewhere (Manojlović-Muir & Muir, 1974). Accurate cell dimensions and the intensities of all independent reflexions with $\theta \leq 26^\circ$ were measured on a Hilger & Watts Y290 diffractometer, equipped with a graphite monochromator, using Mo radiation. Intensity measurements were made with a symmetrical θ - 2θ scan of 30 0.02° steps in θ . Counting continued for 2 s at each step. Stationary crystal-stationary counter backgrounds were measured for 15 s at each end of the scan. The intensities of three standard reflexions, periodically remeasured during the experiment, varied by less than ±4% of their mean values. The intensities and their standard deviations ($q = 0.06$) were corrected for Lorentz and polarization factors. 2728 reflexions with $I \geq 3\sigma(I)$ were used in the subsequent analysis.

The positions of the S and P atoms were obtained