

XeF₂

XeF₂ is tetragonal, $a = 4.315$, $c = 6.990$ Å, space group $I4/mmm$ (Levy & Agron, 1963). Symmetric linear molecules are aligned in the tetrad axes with Xe–F = 1.98 Å. Volume calculations show that the three lone pairs on each Xe²⁺ take up a relatively small space; the volume per fluorine and lone pair is 13.0 Å³. On the other hand the volume per fluorine is 32.5 Å³ and, as the tetragonal symmetry excludes a trigonal-bipyramidal symmetry of the molecule XeF₂E₃, it is of considerable interest to find the shape of the space occupied by three lone pairs. If spheres of F⁻ ions of the normal radius 1.33 Å are packed with ions of Xe²⁺, the remaining space is a ring around each Xe²⁺ (Fig. 5). It is surprising how well these rings and spheres fill space in this tetragonal structure. We cannot describe the electronic structure of the molecule but it is indeed tempting to call the ring a vortex, as if the three pairs are revolving around the nucleus.

The trigonal-bipyramidal structure contradicts the lone pair–nucleus attraction theory: the lone pairs

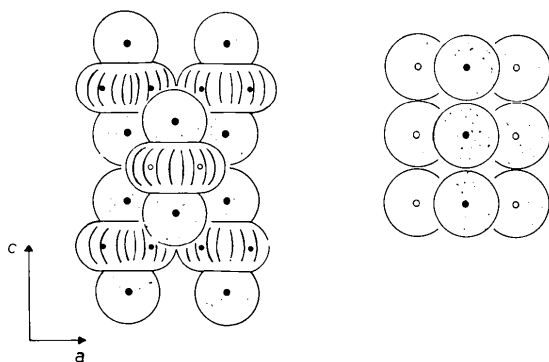


Fig. 5. The structure of XeF₂. To the right the anions are as in CaF₂. Large circles are anions, with the smaller circles marking their centres. Smallest circles mark the central circle of the vortex, its centroid. Xe atoms are omitted, but are situated in between the anions in the centre of the vortex.

would keep the F atoms too far away from the nucleus. However, with a vortex structure, the lone pairs are smeared out in a ring, and the F atoms can pack at a suitable distance from the nucleus.

The XeF₂ structure is related to the CaF₂ structure type. Xe²⁺ is situated in the middle of an edge of a cube of F atoms, and the transformation to obtain the fluorite structure is obvious. Perhaps high pressure could force the lone pairs into spherical symmetry around the Xe²⁺ nucleus, and cause XeF₂ to take the CaF₂ structure.

This research project is supported by the Swedish Research Council.

References

- ANDERSSON, S. & ÅSTRÖM, A. (1972). *Natl Bur. Stand. (US) Spec. Publ.*, Proc. 5th Mat. Symp. pp. 3–14.
- ANDERSSON, S. & HYDE, B. G. (1974). *J. Solid State Chem.* **9**, 92–101.
- COULSON, C. A. (1964). *J. Chem. Soc.* pp. 1442–1454.
- GALY, J., MEUNIER, G., ANDERSSON, S. & ÅSTRÖM, A. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 142–159.
- GILLESPIE, R. J. (1972). *Molecular Geometry*, p. 167. London: Van Nostrand.
- GILLESPIE, R. J. & NYHOLM, R. S. (1957). *Q. Rev. Chem. Soc.* **11**, 339–381.
- LEVY, H. A. & AGRON, P. A. (1963). *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 241–242.
- LOHR, L. L. & LIPSCOMB, W. N. (1963). *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 240–241.
- NYMAN, H. (1976). *J. Solid State Chem.* **17**, 75–78.
- O'KEEFE, M. & HYDE, B. G. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3802–3813.
- SIDGWICK, N. V. & POWELL, H. M. (1940). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **176**, 153–180.
- TEMPLETON, D. H., ZALKIN, A., FORRESTER, J. D. & WILLIAMSON, S. M. (1963a). *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 242.
- TEMPLETON, D. H., ZALKIN, A., FORRESTER, J. D. & WILLIAMSON, S. M. (1963b). *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 817.
- VERBAERE, A., MARCHAND, R. & TOURNOUX, M. (1978). *J. Solid State Chem.* **23**, 383–390.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1324–1329

Die Kristallstruktur von Bariumgermanat-hydrat BaO·GeO₂·5H₂O

VON KATSUO KATO UND EIJI TAKAYAMA

Mukizaishitsu Kenkyusho,* 1-1 Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki-ken 300-31, Japan

(Eingegangen am 13. Dezember 1978; angenommen am 12. März 1979)

Abstract

The barium germanate hydrate BaO·GeO₂·5H₂O crystallizes in space group $C2/c$ with the unit-cell

* National Institute for Researches in Inorganic Materials.

0567-7408/79/061324-06\$01.00

dimensions $a = 15.677$ (5), $b = 8.404$ (1), $c = 11.368$ (2) Å, $\beta = 97.60$ (2)° and $Z = 8$, $D_x = 3.114$ Mg m⁻³. The atomic positions, except for those of the H atoms, were determined by the X-ray method and refined to an R value of 0.081. The structure, which is

© 1979 International Union of Crystallography

formulated as $\text{Ba}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6][\text{GeO}_2(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, can be interpreted as the averaged structure (*Überlagerungsstruktur*) of a family of OD structures consisting of two kinds of alternating layers. The layer containing isolated $\text{GeO}_2(\text{OH})_2$ tetrahedra randomly occupies one of the two possible equivalent positions. The Ge atom in the $\text{Ge}(\text{OH})_6$ group is coordinated octahedrally. The Ba atoms are each surrounded by nine O atoms.

Einleitung

Das aus Lösungen entstehende Germanat $\text{BaO} \cdot \text{GeO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wurde von Nowotny & Szekely (1952) zum erstenmal röntgenographisch untersucht. Nach ihnen kristallisiert diese Verbindung monoklin in der Raumgruppe $P2_1/m$ oder $P2_1$ mit den Gitterkonstanten $a = 7,85$, $b = 8,45$, $c = 5,57$ Å und $\beta = 80^\circ 51'$; die pyknometrisch bestimmte Dichte beträgt $3,25 \text{ Mg m}^{-3}$ und daraus folgt $Z = 2$. Sie vermuteten damals ein saures Germanat $\text{BaH}_2\text{GeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit einer Schichtenstruktur parallel (100), in der die von je vier Wassermolekülen umgebenen Ba-Ionen neben den GeO_4^{4-} -Tetraedern auftreten. Eine Untersuchung (Eulenberg, Wittmann & Nowotny, 1962) anhand von besseren Einkristallen führte jedoch zu einer Verdopplung der a - und der c -Achse. Nowotny, Marksteiner & Neckel (1968) gaben aufgrund des IR-Spektrums die Formel $\text{Ba}[\text{H}_3\text{GeO}_4](\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als wahrscheinlich an. Bei dieser Formel scheint es recht bemerkenswert zu sein, dass die starke Base $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mit der schwachen Säure H_4GeO_4 ein basisches Salz bilde. Die vorliegende Strukturbestimmung wurde durchgeführt, um nachzuprüfen, ob tatsächlich ein basisches und gleichzeitig saures Salz vorliege.

Experimentelles

Die Einkristalle von $\text{BaO} \cdot \text{GeO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wurden nach der von Nowotny & Szekely (1952) beschriebenen Methode hergestellt. Zu den röntgenographischen Untersuchungen wurde ein nach (100) tafeliger Kristall herangezogen, dessen Grösse etwa $0,15 \times 0,06 \times 0,005$ mm betrug. Die Schwenkaufnahme um [010] wies an $k = \frac{1}{2}$ und $\frac{3}{2}$ sehr schwache, diffuse Reflexe auf, während die Weissenberg-Aufnahmen ($k = 0, 1, 2$) nur scharfe Reflexe zeigten. Auf den letzteren waren die Reflexe hkl mit $h + k \not\equiv 0 \pmod{2}$ und $h0l$ mit $l \not\equiv 0 \pmod{2}$ systematisch ausgelöscht, was zu den möglichen Raumgruppen $C2/c$ und Cc führt. Die Kristalldaten sind: $a = 15,677$ (5), $b = 8,404$ (1), $c = 11,368$ (2) Å, $\beta = 97,60$ (2)°, $Z = 8$, $D_x = 3,114 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 8,54 \text{ mm}^{-1}$. Die Gitterkonstanten wurden anhand der auf einem Einkristalldiffraktometer (Fa. Rigaku) unter

Verwendung monochromatischer Mo- $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,71069$ Å) gemessenen 2θ -Winkel von 20 Reflexen nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Es wurden die Intensitäten von 4082 Reflexen im Bereich von $2\theta \leq 62^\circ$ und $k \geq 0$ auf dem gleichen Diffraktometer je nach 2θ -Winkel durch ω - oder $2\theta/\omega$ -Abtastung gemessen, von denen 2580 Reflexe von Null verschiedene Werte lieferten. Diejenigen Reflexe wurden als unbeobachtet betrachtet, deren Nettointensitäten (I_o) nicht grösser als die jeweiligen Standardabweichungen (σ_r) waren. Die beobachteten Intensitäten wurden auf Absorption korrigiert (numerische Integration nach der Gauss'schen Methode mit $8 \times 8 \times 4$ Stützpunkten in dem durch acht Flächen begrenzten Kristall) und auf 1560 symmetrieunabhängige Reflexe reduziert.

Strukturbestimmung und -verfeinerung

Die Interpretation der dreidimensionalen Pattersonfunktion mit Hilfe einer Minimumfunktion M_2 (Buerger, 1959) ergab, dass die Ba-Atome die $8(f)$ -Lagen und die Ge-Atome die $8(f)$ -Lagen sowie die $4(d)$ -Lagen der Raumgruppe $C2/c$ besetzen. Die $8(f)$ -Ge-Lagen befinden sich jedoch so dicht nebeneinander (der kleinste Ge-Ge-Abstand $< 2,0$ Å), dass ihre vollständige Besetzung kristallchemisch unmöglich erscheint. Da andererseits insgesamt nur acht Ge-Atome in der Elementarzelle existieren können, muss man sowieso entweder statistische Besetzung der $8(f)$ -Lagen mit vier Ge-Atomen annehmen oder aber die Raumgruppe $C2/c$ verwerfen. Ist Cc die richtige Raumgruppe, so wäre nur eine Hälfte der $8(f)$ -Lagen vollständig mit Ge-Atomen besetzt und die andere ergäbe das kongruente Abbild. Der Versuch einer Strukturbestimmung, die von einem so hergeleiteten Modell ausgegangen war, hatte allerdings schlechten Erfolg. Aus einer Differenz-Fouriersynthese mit dem alternativen Strukturmodell in $C2/c$ ergab sich dagegen ein sinnvoller Strukturvorschlag. Dabei konnten die O-Atome O(1) bis O(4) bereits anhand der Minimumfunktion lokalisiert werden und in das eben genannte Ausgangsmodell aufgenommen werden.

Die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate. Es wurde die Summe von $w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit $w = 1/\sigma^2$ und $\sigma = \sigma_r F_o / (2I_o)$ minimallisiert. Die Atomformfaktoren wurden aus der Arbeit von Cromer & Mann (1968) entnommen, die Dispersionskorrektur erfolgte nach Cromer & Liberman (1970). Die Änderungen der Parameterwerte betragen im letzten Zyklus höchstens 0,4% der betreffenden Standardabweichung. Der R - und der gewichtete R_1 -Wert $\{R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|; R_1 = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}\}$ waren 0,081 bzw. 0,044. Die verfeinerten Lageparameter der Atome sind in Tabelle

Tabelle 1. *Besetzungswahrscheinlichkeiten und Parameterwerte der Atomlagen in BaO·GeO₂·5H₂O*

Die isotropen Temperaturfaktorkoeffizienten wurden aus den anisotropen umgerechnet. Standardabweichungen in Klammern.

	Lage	Besetzungswahrscheinlichkeit	x	y	z	B (Å ²)
Ba	8(f)	1,0	0,22353 (3)	0,11830 (5)	0,17488 (3)	1,33 (1)
Ge(1)	4(d)	1,0	0,25	0,75	0,0	1,12 (2)
Ge(2)	8(f)	0,5	0,0359 (1)	0,4616 (2)	0,1860 (1)	1,43 (4)
O(1)	8(f)	1,0	0,3145 (3)	0,9406 (5)	0,0292 (3)	1,3 (1)
O(2)	8(f)	1,0	0,3347 (3)	0,6321 (5)	0,1021 (3)	1,5 (1)
O(3)	8(f)	1,0	0,1926 (3)	0,7958 (5)	0,1349 (3)	0,9 (3)
O(4)	8(f)	1,0	0,1498 (3)	0,4289 (5)	0,1719 (3)	1,7 (1)
O(5)	8(f)	0,5	0,0225 (7)	0,4415 (13)	0,3367 (7)	1,8 (5)
O(6)	8(f)	0,5	-0,0245 (6)	0,3296 (10)	0,0915 (8)	1,8 (3)
O(7)	8(f)	0,5	0,0123 (6)	0,6563 (12)	0,1273 (9)	1,9 (3)
O(8)	8(f)	1,0	0,0436 (3)	0,0390 (7)	0,1478 (5)	3,5 (2)
O(9)	8(f)	1,0	0,3448 (3)	0,3158 (6)	0,0747 (4)	2,2 (1)
O(10)	8(f)	0,5	-0,0042 (6)	0,7140 (12)	0,4464 (8)	1,9 (4)

1 aufgeführt.* Eine zum Abschluss durchgeführte Differenz-Fouriersynthese ergab Werte, die zwischen -6,3 und 2,4 e Å⁻³ schwankten. Die vorhandenen Maxima liessen keine sinnvolle Interpretation zu. Auf die Bestimmung der H-Lagen auf röntgenographischem Wege wurde daher verzichtet.

Diskussion

Wie aus Fig. 1 hervorgeht, ist das Ge(1)-Atom von sechs O-Atomen oktaedrisch, das Ge(2)-Atom tetraedrisch von vier O-Atomen umgeben. Das Ba-Atom weist eine [9]-Koordination auf. Unter den O-Lagen, die die Ge(2)-Lage umgeben, ist allein die O(4)-Lage voll besetzt, während die anderen O-Lagen und die Ge(2)-Lage selbst je zu 50% besetzt sind (Tabelle 1). Da sich das Ge(2)-Tetraeder offenbar als Ganzes, nicht aber jedes einzelne Atom des Tetraeders statistisch verhält, ist die O(4)-Lage zu einer Hälfte von dem O-Atom des Tetraeders, dem eigentlichen O(4)-Atom, und zur anderen Hälfte von einem anderen, im folgenden mit O(11) bezeichneten O-Atom eingenommen, das nicht zum Ge(2)-Tetraeder gehört jedoch zufällig die gleichen oder fast gleichen Lageparameter wie O(4) besitzt. Die O-Atome O(8), O(9) und O(11) sind zwar an keine Ge-Atome gebunden, gehören jedoch zum Koordinationspolyeder des Ba-Atoms; das O(10)-Atom hat dagegen überhaupt keine Metallatome als nächste Nachbarn. In den Lagen der vier letztgenannten O-Atome liegen wahrscheinlich Wasser-

moleküle. Die Elementarzelle enthält mithin insgesamt 24 Wassermoleküle. Die mögliche Strukturformel lautet: Ba₂[GeO_n(OH)_{6-n}][GeO_{2-n}(OH)_{2+n}].6H₂O. Der Wert von n kann entweder 0 oder 2 sein, da das Ge(1)-Atom auf dem Symmetriezentrum liegt und infolgedessen zentrosymmetrische Umgebung besitzen muss. Der Fall mit n = 2 ist allerdings sehr unwahrscheinlich, weil dann eine Ge(OH)₄-Gruppe entstehen würde. Hieraus folgt eindeutig die Formel Ba₂[Ge(OH)₆][GeO₂(OH)₂].6H₂O für die vorliegende Verbindung. Die von Nowotny *et al.* (1968) vorgeschlagene Formel Ba[H₃GeO₄](OH).3H₂O kann mit der Struktur nicht harmonieren. Wird der O(11)-Lage eine OH-Gruppe anstelle eines Wassermoleküls zugeordnet, so lässt sich die Verbindung wie Ba₂[Ge(OH)₆][GeO(OH)₃(OH)].5H₂O formulieren. Die hieraus resultierende Atomanordnung, in der die basische OH-Gruppe und die OH-Gruppe der Säure mit den O-O-Abständen unter 2,7 Å (Tabelle 4) unmittelbar benachbart liegen, ist nicht sehr wahrscheinlich. Oktaedrische Koordination treten für Ge-Atome häufig in denjenigen Germanaten auf, deren Strukturen mit denen von Titanat- bzw. Zirkonatsilicaten eng verwandt sind. Die GeO₆-Oktaeder sind dabei mit den Koordinationspolyedern der anderen Ge-Atome verknüpft und in die dreidimensionalen Gerüste eingebaut. Stottit Fe[Ge(OH)₆] (Strunz & Giglio, 1961) war bisher das einzige Beispiel von Oxogermanaten, in denen isolierte GeO₆-Oktaeder nachgewiesen worden waren. Das Auftreten der voneinander isolierten GeO₄-Tetraeder und GeO₆-Oktaeder macht die vorliegende Verbindung einzig- und eigenartig unter den Oxogermanaten, deren Struktur bisher bekannt geworden sind.

Von den zwei möglichen Positionen für ein Ge(2)-Tetraeder ist in Fig. 1 eine stark und die andere dünn gezeichnet. Die Anordnung der einzelnen Tetraeder erfolgt allerdings, wie es im folgenden gezeigt wird,

* Die Liste der Strukturparameter und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34331: 11 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

nicht statistisch. Der fehlgeordnete Charakter der Struktur beruht vielmehr auf dem statistischen Verhalten einer Schicht parallel (100), die ausser dem Tetraeder die Wassermoleküle in den O(8)-, O(10)- und O(11)-Lagen einschliesst und im weiteren mit 'Tetraederschicht' bezeichnet wird. Fig. 2 zeigt die Atomordnung in der Tetraederschicht. Die äquivalenten Atome sind innerhalb der Schicht durch Inversion und Parallelverschiebung entsprechend den Gittertranslationen \mathbf{b} und \mathbf{c} ineinander überführbar, jedoch nicht durch c -Gleitspiegelung bezüglich der Ebene $y = \frac{1}{2}$, weil in den O(10)-Lagen zwischen zwei Tetraedern in (x,y,z) und $(x, 1-y, \frac{1}{2} + z)$ wegen des zu kurzen Abstands O(10')-O(6) 1,76 Å kein Wassermolekül unterbracht werden kann. Das O(8)-Atom in (x,y,z) und das O(8')-Atom in $(\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z)$ sollen dabei als zwei voneinander unabhängige Atome betrachtet werden. Schaltet man die eben genannte c -Gleitspiegelung auch nur gelegentlich anstelle der Inversion ein, so würde es doch unmöglich werden, die O(10)-Lagen bis zu 50% mit Wassermolekülen zu besetzen, wie es der Wassergehalt des Kristalls fordert. Die Möglichkeit der statistischen Anordnung jedes einzelnen Tetraeders ist somit ausgeschlossen. Die c -Gleitspiegelebene in $y=0$ ist zwar mit der Atomordnung verträglich, ihre häufige Anwendung würde

jedoch das Auftreten von stärkeren diffusen Reflexen an $k \equiv \frac{1}{2} \pmod{1}$ herbeiführen, weil sie die Identitätsperiode in der b -Richtung verdoppelt. Die geringen Intensitäten der beobachteten diffusen Reflexe legen die Vermutung nahe, dass diese Gleitspiegelebene nur sehr selten auftritt. Fehlen der diffusen Reflexe bzw. Stäbe auf den Weissenberg-Aufnahmen um die b -Achse zeigt, dass die Anordnung der einzelnen Tetraederschicht vollkommen statistisch erfolgt.

Mit der Existenz der echten partiellen Deckoperationen erfüllt die vorliegende Struktur die Axiome der OD-Struktur (Dornberger-Schiff, 1964) und stellt die Überlagerungsstruktur einer OD-Strukturfamilie mit der folgenden OD-Gruppoidfamilie dar:

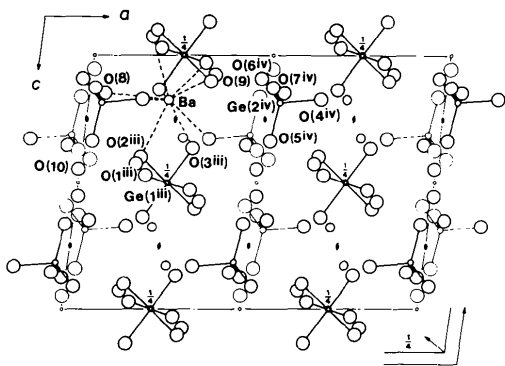
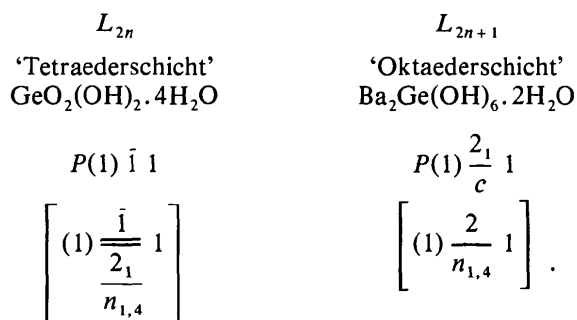


Fig. 1. Projektion der BaO.Geo₂.5H₂O-Struktur parallel [010]. Die Symmetrieelemente der Raumgruppe C2/c sind eingezeichnet. Symmetrieelemente wie in Tabelle 4. (Siehe Text.)

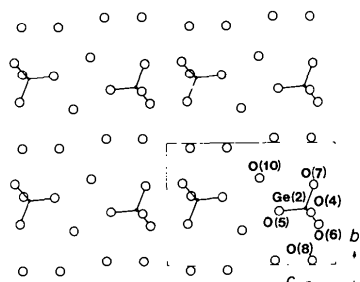


Fig. 2. Atomanordnung in der 'Tetraederschicht'. Das O(11)-Atom ist nicht gezeichnet. Blickrichtung senkrecht auf (100). (Siehe Text.)

Die Bedeutungen der Symbole sind in der eben angeführten Literatur beschrieben. Die Translationskomponente der n -Gleitspiegelebene in der x -Richtung bezieht sich auf den Schichtebenenabstand $a/4$. Fig. 3 stellt einen Teil eines Raumgruppoids dieser Gruppoidfamilie schematisch dar. Die Oktaederschicht besteht

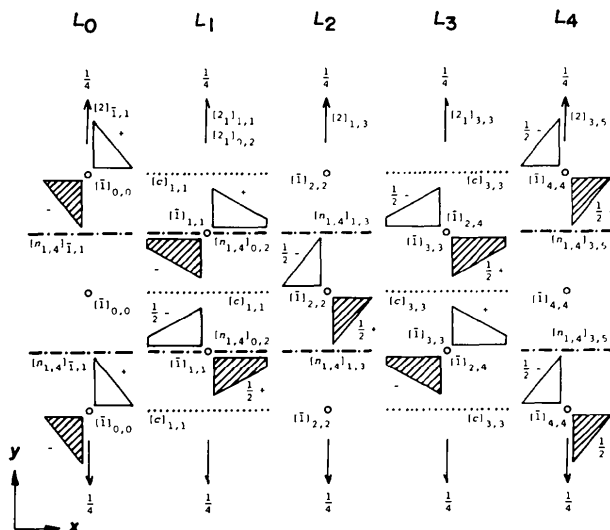


Fig. 3. Schematische Darstellung eines Raumgruppoids der im Text aufgeführten OD-Gruppoidfamilie. Die untergestellten Zahlen hinter den eckigen Klammern geben die Nummern derjenigen Schichten an, die die betreffende partielle Deckoperation ineinander überführt.

aus denjenigen Atomen, die der Tetraederschicht nicht zugehören. Werden in Fig. 1 die dünn gezeichneten Atome ausser acht gelassen, so stellt die Abbildung die Atomanordnung eines Familienmitglied mit dem maximalen Ordnungsgrad (kurz: MOG) dar, die die Symmetrie der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit dem Gitter von $\mathbf{a}' = \mathbf{a}/2 + \mathbf{b}/2$, $\mathbf{b}' = \mathbf{b}$ und $\mathbf{c}' = \mathbf{c}$ aufweist. Die Tetraederschichten werden dabei ausschliesslich durch die Inversion ineinander überführt. Werden äquivalente Tetraederschichten durch die Deckoperation der Schraubenachse bzw. der n -Gleitspiegelebene erzeugt, so entsteht das andere MOG-Mitglied mit der Raumgruppe $P2_1/n$, die sich auf das Gitter mit $\mathbf{a}'' = \mathbf{a}$, $\mathbf{b}'' = \mathbf{b}$ und $\mathbf{c}'' = \mathbf{c}$ bezieht.

Das Programm ORFFE (Busing, Martin & Levy, 1964) diente zur Berechnung der in den Tabellen 2, 3 und 4 zusammengestellten Abstände und Winkel. Die Ba—O- und die Ge—O-Abstände stimmen mit den bisher veröffentlichten Werten für Bariumgermanate (Malinovskii, Pobedimskaya & Belov, 1976; Ponomarev, Filipenko, Pobedimskaya & Belov, 1974; Robbins, Perloff & Block, 1966) relativ gut überein. Für diejenigen O—O-Paare, die sehr kurze Abstände aufweisen (Tabelle 4), ist die Existenz einer Wasserstoffbindung naheliegend. Man könnte aufgrund der in Fig. 2 dargestellten Atomanordnung vermuten, dass das O(4)-Atom und eines der Atome O(6) und O(7) je eine OH-Gruppe bilden.

Tabelle 2. Ba—O-Abstände (Å)

Symmetrieeoperationen wie in Tabelle 4.

Ba—O(1 [*])	2,763 (4)	Ba—O(4 ^{III} /11 ^{III})	2,932 (4)
Ba—O(2 ^{III})	2,808 (4)	Ba—O(8)	2,876 (5)
Ba—O(3 [*])	2,780 (4)	Ba—O(9)	2,870 (4)
Ba—O(3 ^{III})	2,807 (4)	Ba—O(9 ^{XI})	2,949 (5)
Ba—O(4/11)	2,853 (4)		

Tabelle 3. Interatomare Abstände (Å) und Winkel (°) um die Ge-Atome

Auf den Hauptdiagonalen stehen die Ge—O-Abstände, im oberen bzw. im unteren Teil die O—Ge—O-Winkel bzw. die O—O-Abstände. Symmetrieeoperation wie in Tabelle 4.

Ge(1)	O(1)	O(2)	O(3)		
O(1)	1,900 (4)	91,1 (2)	89,2 (2)		
O(2)	2,728 (6)	1,920 (4)	88,9 (2)		
O(3)	2,682 (5)	2,687 (6)	1,917 (4)		
O(1 [*])	—	2,674 (6)	2,717 (5)		
O(2 [*])	2,674 (6)	—	2,740 (5)		
O(3 [*])	2,717 (5)	2,740 (5)	—		
Ge(2)	O(4)	O(5)	O(6)	O(7)	
O(4)	1,836 (4)	108,3 (4)	107,9 (3)	105,1 (3)	
O(5)	2,915 (10)	1,761 (8)	114,5 (5)	114,0 (5)	
O(6)	2,889 (10)	2,942 (13)	1,736 (9)	106,6 (4)	
O(7)	2,876 (10)	2,975 (13)	2,824 (14)	1,787 (10)	

Tabelle 4. O—O-Abstände (Å) unter 3,0 Å

Symmetrieeoperationen

(i)	$\frac{1}{2} - x, \frac{3}{2} - y, -z$	(vii)	$-x, -1 + y, \frac{1}{2} - z$
(ii)	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$	(viii)	$-x, 1 - y, 1 - z$
(iii)	$\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$	(ix)	$-x, 1 - y, -z$
(iv)	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$	(x)	$x, -1 + y, z$
(v)	$-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$	(xi)	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z$
(vi)	$-x, y, \frac{1}{2} - z$		
O(1)—O(4 ^I /11 ^I)	2,661 (6)	O(6)—O(7 ^{IX})	2,524 (12)
O(1)—O(5 ^{II})	2,797 (12)	O(6)—O(8)	2,708 (11)
O(1)—O(6 ^{IV})	2,695 (10)	O(7)—O(9 ^V)	2,939 (10)
O(2)—O(6 ^{IV})	2,776 (10)	O(8)—O(8 ^{VI})	2,847 (10)
O(2)—O(9)	2,683 (7)	O(8)—O(10 ^{VIII})	2,969 (11)
O(5)—O(10)	2,667 (13)	O(9)—O(10 ^{III})	2,683 (11)
O(5)—O(10 ^{VIII})	2,838 (14)	O(11)—O(5 ^V)	2,693 (13)

Tabelle 5. IR-Spektren (cm⁻¹) von BaO·GeO₂·5H₂O und BaO·GeO₂·5D₂O

Die Messungen erfolgten an dem Spektrometer EPI-G3 von Fa. Hitachi. Der Messfehler der Wellenzahlen beträgt maximal ± 5 bzw. ± 2 cm⁻¹ bei 3000 bzw. 1000 cm⁻¹.

s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter, br = breit, vbr = sehr breit.

BaO·GeO ₂ ·5H ₂ O	BaO·GeO ₂ ·5D ₂ O	Zuordnung
3597 sh	2672 m	ν OH(D)
3525 sh	2625 s,br	ν_0 OH(D) ₂ -I
3483 sh	2600 sh	ν_0 OH(D) ₂ -II
	2507 s,br	ν_3 OH(D) ₂ -I
3350 s,vbr	2464 sh	ν_3 OH(D) ₂ -II
	2200 s,vbr	ν_0 OH(D) ₂ -III
2939 s,vbr	2013 sh	ν_0 OH(D) ₂ -III
	1179 vw,br	δ OH(D) ₂
1660 w,vbr	1167 vw,br	

Um Aufschluss über die H-Lagen zu erhalten, wurden die Verbindung BaO·GeO₂·5H₂O sowie die analoge Deuterium-Verbindung BaO·GeO₂·5D₂O erneut mit Hilfe der IR-Absorptionsspektren untersucht. Tabelle 5 gibt die beobachteten Bandlagen sowie die getroffenen Zuordnungen an. Die scharfe Bande bei 3597/2672 cm⁻¹ lässt sich durch den Vergleich mit der ν OH-Bande bei 3589 cm⁻¹ von K₂GeF₅OH (Jeżowska-Trzebiatowska, Hanuza & Wojciechowski, 1967) eindeutig der Valenzschwingung der OH/OD-Gruppe um das oktaedrisch koordinierte Ge(1)-Atom zuordnen. Die anderen Absorptionsbanden treten für die D-Verbindung immer paarweise auf, so dass sie den symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen der Hydrat-Wassermoleküle zugeordnet werden können. Die Existenz von drei derartigen Paaren bedeutet, dass es im Kristall mindestens drei verschiedene Arten von Wassermolekülen gibt. Dies steht mit dem röntgenographischen Befund, dass vier strukturell verschiedenartige Wassermoleküle existieren, nicht im Widerspruch. Würde allerdings eine [4]- jedoch keine [6]-Koordination des Ge-Atoms a

priori vorausgesetzt, so würde die von Nowotny *et al.* (1968) seinerzeit vorgeschlagene Strukturformel recht naheliegend erscheinen. Die Schwingungsspektren der OH/OD-Gruppen des Ge(2)-Tetraeders fallen wahrscheinlich mit den breiten Banden der Wassermoleküle zusammen. Die Banden der Deformationsschwingungen der Wassermoleküle sind zu schwach und zu breit, um eine Aussage über die Anzahl der verschiedenartigen Wassermoleküle zu gestatten. Die Deformationsschwingungen der OH/OD-Gruppen wurden nicht beobachtet.

Wir danken den Herren K. Hirota, MSc, Dr N. Kimizuka und Dr S. Ueno für wertvolle Diskussionen.

Literatur

- BUERGER, M. J. (1959). *Vector Space and its Application in Crystal Structure Investigation*, S. 239–247. New York: John Wiley.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- DORNBERGER-SCHIFF, K. (1964). *Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol.* Nr. 3.
- EULENBERGER, G., WITTMANN, A. & NOWOTNY, H. (1962). *Monatsh. Chem.* **93**, 1046–1054.
- JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA, B., HANUZA, J. & WOJCIECHOWSKI, W. (1967). *Spectrochim. Acta Part A*, **23**, 2631–2636.
- MALINOVSKII, YU. A., POBEDIMSKAYA, E. A. & BELOV, N. V. (1976). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **227**, 1350–1353; *Sov. Phys. Dokl.* **21**, 178–180.
- NOWOTNY, H., MARKSTEINER, A. & NECKEL, A. (1968). *Omagiu Acad. Prof. Raluca Ripan*, herausgegeben von C. DRAGULESCU, S. 403–412. Bucharest: Edituria Academiei Republicii Socialiste Romania. *Chem. Abstr.* **68**, 109623k.
- NOWOTNY, H. & SZEKELY, G. (1952). *Monatsh. Chem.* **83**, 568–582.
- PONOMAREV, V. I., FILIPENKO, O. S., POBEDIMSKAYA, E. A. & BELOV, N. V. (1974). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **215**, 584–587; *Sov. Phys. Dokl.* **19**, 115–117.
- ROBBINS, C., PERLOFF, A. & BLOCK, S. (1966). *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A*, **70**, 385–391.
- STRUNZ, H. & GIGLIO, M. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 205–208.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1329–1333

The Th₂Zn₁₇ Structure: Accounting for the Constant Axial Ratio of the Hexagonal Cell

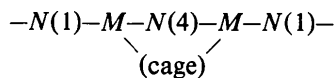
BY W. B. PEARSON

Departments of Physics and Chemistry, University of Waterloo, Waterloo, Ontario N2L 3G1, Canada

(Received 3 January 1979; accepted 8 March 1979)

Abstract

The dimensional behaviour of phases with the Th₂Zn₁₇ (M₂N₁₇) structure is analysed in order to account for the extreme constancy of the rhombohedral angle, or axial ratio of the equivalent hexagonal cell ($c/a = 1.46 \pm 0.01$). Both cell edges a and c vary linearly with D_M (D = diameter) at constant D_N and with D_N at constant D_M , and the variation of both a and c with D_M is identical. These conditions uniquely identify the slightly ruffled hexagon-diamond-triangle nets of M and $N(3)$ atoms about (0001) planes at $z = 0, \frac{1}{3}$ and $\frac{2}{3}$ as controlling the a parameter and the



lines of atoms along [0001] as controlling the c parameter, the $M-N(4)-M$ cage length depending only on D_N . Not only do the equations derived for the

variation of a and of c with D_M and D_N allow the accurate calculation of the unit-cell dimensions, but they are shown to lead to the constant axial ratios that are found for the phases.

Introduction

One of the most fascinating metallic-alloy structures is the Th₂Zn₁₇ type (rhombohedral) because of the extreme constancy of the axial ratio of the equivalent hexagonal cell which varies by no more than ± 0.008 from 1.460 for 43 phases as pointed out by Johnson, Smith & Wood (1969) in their investigation of phases with this structure. Such invariance in the structure of a metallic alloy is indeed surprising, although it may be observed in nonmetallic alloys when it results from the rigidity of the hybrid sp^3 bond angle. For example the axial ratio of phases with the Na₃As structure (hexagonal) only varies by ± 0.03 from a value of 1.79 (with