

Zeitschrift: Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft.
Wissenschaftlicher und administrativer Teil = Actes de la Société
Helvétique des Sciences Naturelles. Partie scientifique et administrative
= Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 152 (1972)

Vereinsnachrichten: Sektion für Kristallographie

Autor: [s.n.]

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 02.04.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

10. Sektion für Kristallographie

Schweizerische Gesellschaft für Kristallographie
Société Suisse de Cristallographie

Präsident: Prof. Dr. W. NOWACKI, Mineralogisch-Petrographisches
Institut, Sahlistrasse 6, 3000 Bern
Sekretär: Dr. P. ENGEL, Sahlistrasse 6, 3000 Bern

Samstag, 14. Oktober

1. T. ITO and W. NOWACKI (Bern): *The crystal structure of the sulfosalt jordanite*

The crystal structure of jordanite, $\text{Pb}_{28-x}\text{As}_{12}\text{S}_{46-x}$, has been determined. The crystal is monoclinic, space group $\text{P2}_1/\text{m}$ with $a = 8.92$, $b = 31.90$, $c = 8.46 \text{ \AA}$ and $\beta = 117.8^\circ$.

The unit cell of jordanite is approximately halved along both the a - and c -directions. The complete structure was solved by a systematic trial-and-error method starting from the one-fourth substructure. The method (the method of key shifts) is quite simple: calculate the R values by giving each atomic parameter of each metal atom certain amounts of plus and minus displacements, and detect from the steepest descents of the R values the key shifts in the transition from the sub- to the superstructures.

The structure of jordanite is based on the PbS structure with the $[111]$ of PbS parallel to the b -axis. The twelve independent metal atoms are distributed on the three metal-layers, $y = c. 0.05$, $c. 0.15$ and 0.25 (the mirror plane) with four metal atoms, 3 $\text{Pb} + \text{As}$, on each layer. One Pb site on the first layer is statistically occupied by $c. 50\%$ Pb and $c. 50\%$ As , and another Pb site on the third layer is fractionally ($c. 70\%$) occupied by Pb . Thus, the unit cell content is $\text{Pb}_{27.4}\text{As}_{12}\text{S}_{46-x}$ from the present analysis. The fully occupied Pb atoms on the first, second and third layers are coordinated with six (the average $\text{Pb}-\text{S} = 3.01 \text{ \AA}$), seven (3.05 \AA) and eight (3.07 \AA) sulfur atoms, respectively. The sulfur-coordinations of the As atoms are trigonal pyramidal with the average $\text{As}-\text{S} = 2.25 \text{ \AA}$.

2. T. SRIKRISHNAN and W. NOWACKI (Bern): *A redetermination of the crystal structure of cosalite, $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$*

The crystal structure of cosalite has been redetermined with the aid of diffractometric data. Crystals of cosalite are generally found as elongated needles and as capillary forms and also as fibrous or feathery aggregates. Accurate cell dimensions were determined from the back-reflection Weissenberg photographs on which the diffraction patterns of silicon powder were recorded to calibrate the effect of film shrinkage. The follow-

ing cell dimensions were found from a least squares best fit of lattice parameters: $a = 19.098 \pm 0.004 \text{ \AA}$, $b = 23.890 \pm 0.004 \text{ \AA}$, $c = 4.057 \pm 0.001 \text{ \AA}$. From the systematic absences in the Weissenberg photographs, the space group could be either $D_{2h}^{16} - \text{Pbnm}$ or $C_{2v}^9 - \text{Pbn2}$. But a study of the intensity distribution in the Weissenberg photographs and also the distribution of the normalized structure amplitudes indicated that the correct space group is Pbnm . The calculated and the observed densities are 7.13 and 7.17 gcm^{-3} respectively.

The crystal structure of cosalite was first proposed by WEITZ and HELLNER (1960). But their study was not based on complete three-dimensional data and they were not able to distinguish between Pb and Bi atoms. Our three-dimensional analysis yielded the following structure: All the atoms lie on the mirror planes of the space group, Pbnm , which are situated at $z = 1/4$ and $z = 3/4$. This makes the number of formula units in the asymmetric unit as two, but with a over-all occupancy of 0.5. There are eight formula units in the unit cell. The average standard deviation in the coordinates of the metal atoms is 0.002 \AA and in that of the sulfur atoms is 0.016 \AA .

Bismuth atoms could be distinguished from the lead atoms by a comparison of their coordination. Six sulfur atoms around the bismuth atoms make a distorted octahedron. The shorter of the Bi—S distances are in the range 2.57 to 2.79 \AA and the longer of the Bi—S distances are found to lie in the range 2.85 to 3.47 \AA . The average standard deviation in the Bi—S distances is 0.013 \AA . Six sulfur atoms around two of the lead atoms form a deformed octahedron. The other two of the lead atoms have a coordination of eight (trigonal prismatic plus two). The Pb—S distances are found to lie in the range 2.72 to 3.46 \AA . The average standard deviation in the Pb—S distances is 0.015 \AA .

There is, in addition, a statistical copper atom in the structure. The coordination around the copper atom is a distorted tetrahedron. The Cu—S distances are found to lie in the range 2.24 to 2.94 \AA . The structural formula of cosalite is $\text{Pb}_4(\text{BiS}_2)_4\text{S}_2$, i.e. Type III. a_3 of the classification of NOWACKI (1969). There are infinite chains of the composition $\text{BiS}_{2/2}\text{S} = \text{BiS}_2$ plus additional sulfur atoms, not connected (by short distances) to Bi atoms.

3. M. OHMASA (Bern und Göttingen) und W. NOWACKI (Bern): *Die Kristallstruktur von synthetischem CuBi_5S_8*

Das für die Strukturbestimmung verwendete Material wurde von A. SUGAKI und H. SHIMA (Ube, Japan) synthetisiert, welche die Formel CuBi_3S_5 angaben. Von A. A. GODOWIKOW (Nowosibirsk, UdSSR) erhielten wir eine Probe mit einer Zusammensetzung angegeben als nahe an CuBi_4S_7 gelegen, welche praktisch gleiche Pulver- und Einkristalldaten wie die erstere ergab. Die Gitterkonstanten sind $a_0 = 13,214$, $b_0 = 4,025$, $c_0 = 14,087 \text{ \AA}$, $\beta = 115,6^\circ$ und die Raumgruppe ist $C_{2h}^3 - C2/m$. Die Inten-

sitäten wurden an einem halbautomatischen Diffraktometer von Supper-Pace-Typus gesammelt. Die Struktur wurde mittels einer generalisierten Patterson-Projektion $P_1(x, z)$ und dreidimensionalen Fourier- und Differenzsynthesen gefunden. Die Verfeinerung ergab einen R -Wert von 8,5%.

Die aus der Strukturbestimmung sich ergebende Formel ist CuBi_5S_8 . Die Koordination der S-Atome um Bi(1) ist oktaedrisch mit (Bi(1)–S)-Abständen von 2,79 Å ($2 \times$) und 2,81 Å ($4 \times$). Bi(2) ist von fünf S-Atomen mit den Abständen 2,59 Å, 2,83 Å ($2 \times$) und 2,86 Å ($2 \times$) umgeben. Drei S-Atome sind an Bi(3) gebunden und bilden eine flache trigonale Pyramide mit Abständen von 2,68 Å und 2,71 Å ($2 \times$). Die Cu-Atome sind statistisch verteilt und von S-Atomen in Form eines verzerrten Tetraeders mit Abständen von 2,35 Å ($2 \times$) und 2,44 Å ($2 \times$) umgeben. Sie bilden Paare mit einem Abstand von 2,55 Å.

4. W. HOPPE (München): *Direkte Methoden der Kristallstrukturbestimmung*

5. J.D. DUNITZ und F.K. WINKLER (Laboratorium für Organische Chemie, ETH Zürich): *Phaseninformation aus schwachen Reflexen bei der Anwendung direkter Methoden*

Symmetrieelemente mit einer Translationskomponente (Schraubenachsen, Gleitspiegelebenen) bewirken, dass für gewisse Reflexklassen Phasenbeziehungen der Art $\alpha(F_{hkl}) = \pi + \alpha(F_{h\bar{k}l})$ zwischen äquivalenten Reflexen bestehen. Dies ist gleichbedeutend damit, dass im Laufe einer symbolischen Phasenbestimmung Widersprüche auftreten, was bei Raumgruppen wie $P1$, $P\bar{1}$, $P2$, $P2/m$ usw. nicht möglich ist. Anders ausgedrückt heisst dies, dass in Raumgruppen mit Translationssymmetrieelementen für eine beliebige Phasenwahl der Symbole negative Strukturinvarianten vorhanden sind.

Die Bestimmung von Translationssymmetrieelementen beruht auf dem Vorkommen systematischer Auslöschungen, und für jeden ausgelöschten Reflex (H) muss gelten:

$$\langle E_H, E_{H-H'} \rangle_{H'} = 0$$

Für jeden Beitrag mit der Phase α findet sich ein äquivalenter Beitrag mit der Phase $\alpha + \pi$. Allgemein gilt für schwache Reflexe, dass die Resultierende aller Beiträge $E_H, E_{H-H'}$ klein sein muss [1].

Die Struktur von Lithiumpurpurat-Dihydrat ($P\bar{1}$, 22 Nichtwasserstoffatome in der asymmetrischen Einheit) war durch Anwendung der üblichen symbolischen Additionsmethode gelöst worden, nachdem man dem Reflex 020 aus Packungsbetrachtungen ein negatives Vorzeichen gegeben hatte [2]. Es konnte gezeigt werden, dass diese Information auch auf

folgende, einfache Weise aus schwachen Reflexen hätte gewonnen werden können:

- a) Nach Definition des Ursprungs und Wahl von einigen Symbolen bestimmt man auf übliche Art die symbolischen Phasen möglichst vieler Reflexe mit hohem E -Wert.
- b) Für schwache Reflexe niedriger Ordnung (z. B. $|E_H| \leq 0,35$; $\sin \theta / \lambda \leq 0,25$) ermittelt man die stärksten Beiträge $E_H \cdot E_{H-H'}$ (z. B. $E_H \cdot E_{H-H'} \geq 4$).

Für das weitere Vorgehen sind nur diejenigen schwachen Reflexe von Bedeutung, welche viele starke Beiträge aufweisen, deren symbolische Phasen aus a) bestimmt werden können. Im günstigsten Fall findet man, dass sich für mehrere schwache Reflexe die stärksten Beiträge in zwei Gruppen von Symbolkombinationen (z. B. $A + C, B$) gliedern, so dass sich daraus die Indikation $A + C = B + \pi$ ergibt.

Obschon dieses einfache Vorgehen aus verschiedenen Gründen bei komplexeren Strukturen nicht ausreicht, um zuverlässige Information zu gewinnen, gilt das allgemeine Prinzip nach wie vor, und die Entwicklung ähnlicher Methoden für grössere und insbesondere nichtzentrosymmetrische Strukturen ist im Gange.

LITERATUR

1. COCHRAN / DOUGLAS: Proc. Roy. Soc. A 227: 486 (1957).
2. BÜRGI, H. B. / DJURIĆ, S. / DOBLER, M. / DUNITZ, J. D.: Helv. 55: 1771 (1972).

6. M. MOREAU et E. PARTHÉ (Genève): *Applications des méthodes directes à la structure de SmAu₆*

7. K. YVON et H. BOLLER (Genève): *Structure cristalline de V₄As₃*

8. M. SAUVAGE et E. PARTHÉ (Genève): *Ordre à courte distance des lacunes dans les carbures VC_{1-x}, NbC_{1-x} et TaC_{1-x}*

9. P. FISCHER und D. SCHWARZENBACH (Zürich): *Kristallstruktur und magnetische Struktur von CuF₂*

10. D. SCHWARZENBACH und K. GIRGIS (Zürich): *Elektronendichteverteilungen in Peroxytitankomplexen*

11. F. SANZ (Zürich): *Stereochemistry of some V compounds*
12. M. DOBLER und R.P. PHIZACKERLEY (Zürich): *Die Strukturen von Nonactin und seinen Alkalimetallkomplexen*
13. P. SEILER, M. DOBLER, J.D. DUNITZ und R.P. PHIZACKERLEY (Zürich): *Röntgenstrukturanalysen von 18-Crown-6 und seinen Alkalimetallkomplexen*
14. S.D. DOVER, M. DOBLER und KATARINA LAVES (Zürich): *Crystallographic studies of the biliprotein phycocyanin C*
15. I. UEDA, F. SCARBROUGH, N. YASUOKA and W. NOWACKI (Bern): *The crystal and molecular structure of some metacyclophanes*

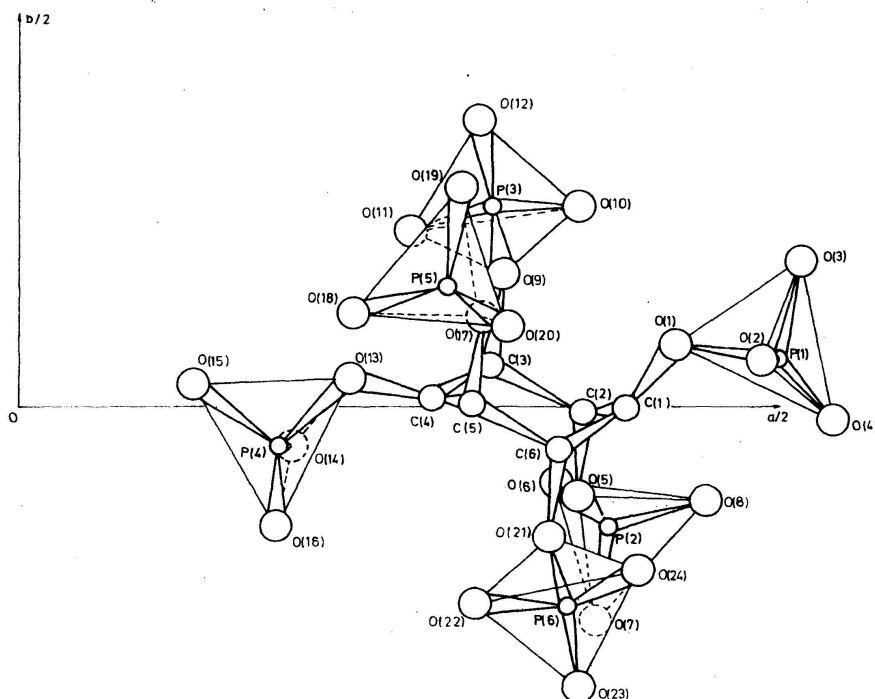
The crystal structure analyses of [2₃], [2₄], [2₅] and [2₆] metacyclophane are proceeding by X-ray diffraction methods. Two modifications were found for the 4,5 and 6 membered compounds and are caused by the solvents of recrystallization. At present, the crystal structure of [2₄] metacyclophane-I has been determined from three-dimensional X-ray diffraction data. The unit cell contains two molecules and the molecule has a center of symmetry. The intensity data were collected by an automated diffractometer and the structure was solved by the symbolic addition method. The final disagreement factor for all reflections is 10.1%. The two cyclophane planes in the asymmetric unit are inclined at 97° to each other. The two CH₂-groups of one linkage pair in the asymmetric unit vibrate anisotropically much more than those of the other chemically equivalent pair. The molecules are in contact with normal van der Waals' distances. — The lattice constants, number of molecules per unit cell, and space groups of the four compounds are:

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	<i>Z</i>	<i>SG</i>
[2 ₃]	13.231	13.231	9.138 Å	90°	3	P3 _{1,2}
[2 ₄]-I	10.180	23.375	5.074	105° 31'	2	P2 ₁ /c
[2 ₄]-II	16.736	8.968	16.824	98° 57'	—	P2 ₁ /c or P2/c
[2 ₅]-I	14.816	56.120	10.352	135.27°	8	Cc
[2 ₅]-II	7.81	44.87	8.79	90°	—	—
[2 ₆]-I	34.608	5.334	26.993	124° 07'	4	C2/c
[2 ₆]-II	—	6.128	—	—	—	—

16. P. ENGEL und W. NOWACKI (Bern): *Die Kristallstruktur des 38-Hydrates des Natriumsalzes der Phytinsäure*, $C_6H_6(PO_4)_6 Na_{12} \cdot 38 H_2O$

Die Phytinsäure (Hexaphosphorsäureester von Mesoinosit) ist im Pflanzenreich stark verbreitet und kommt auch in den Erythrozyten von Hühnern und andern Vögeln vor. Die Kristallstrukturbestimmung wurde unternommen, um die Gestalt der Molekel abzuklären.

Das Salz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Cc mit den Gitterkonstanten $a = 23,065$, $b = 12,120$, $c = 22,871$ Å, $\beta = 108^\circ 21'$. Die Phasenwinkel wurden mit der Tangensformel bestimmt und dienten zur Berechnung der *E*-Fouriersynthese, welche Teile der Struktur aufzeigte. Die vollständige Struktur wurde durch weitere *F*-Fouriersynthesen bestimmt. Die Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Quadrate ergab einen *R*-Wert von 9%.

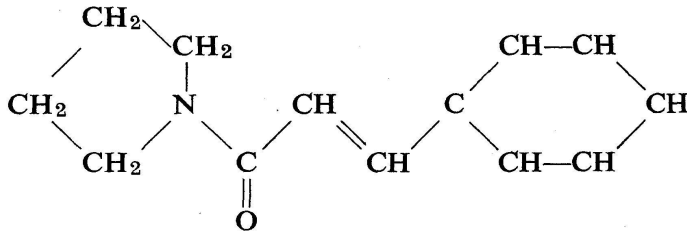


17. P. ENGEL und W. NOWACKI (Bern): *Die Kristallstruktur des Zimtsäurepyrrolidids*, $C_{13}H_{15}ON$

Die Untersuchung der Kristallstruktur des Zimtsäurepyrrolidids wurde unternommen, um die genaue Gestalt der Molekel zu bestimmen.

Zimtsäurepyrrolidid kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbc_a mit den Gitterkonstanten $a = 24,884$, $b = 7,477$, $c = 11,747$ Å. Die Vorzeichen der *E*-Werte wurden mit der Σ_2 -Formel bestimmt. Die damit berechnete *E*-Fouriersynthese zeigte die vollständige Struktur. Die

Verfeinerung erfolgte mit der Methode der kleinsten Quadrate bis zu einem R -Wert von 10%.



18. H. D. FLACK (Genève): *Structure cristalline à haute pression de poly-tetrafluoro-éthylène (PTFE)*

19. W. HAIDINGER (Genf): *Einfluss der Oberflächenstruktur auf das epitaxiale Wachstum von Ge und Si*