

Fig. 2. Projection dans le plan ac des cations et de leurs voisins et illustration de l'enchaînement des octaèdres de coordination des atomes de potassium dans $\text{NiK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. (Pour obtenir les quatre chaînes qui traversent la maille, faire l'opération de symétrie miroir m .)

octaèdres de K(1) qui lui sont voisins. La Fig. 2 qui, pour raison de clarté, ne représente que deux des quatre chaînes qui traversent la maille, met en évidence ce type d'enchaînement. Il suffit de faire l'opération miroir m perpendiculaire à l'axe a pour obtenir la totalité des enchaînements.

Références

- BOULLÉ, A. (1938). *C. R. Acad. Sci.* **206**, 517.
 MAIN, P., WOOLFSON, M. M. & GERMAIN, G. (1971). *MULTAN. A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. York, Angleterre.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 SEETHANEN, D., DURIF, A. & AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 14–17.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 2390–2393

Die Kristallstruktur des Hexakaliumhexatellurodisilicats, $\text{K}_6[\text{Si}_2\text{Te}_6]$

VON GÜNTER DITTMAR

Eduard Zintl Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt, Hochschulstrasse 4, 6100 Darmstadt, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 19. Dezember 1977; angenommen am 8. März 1978)

$\text{K}_6[\text{Si}_2\text{Te}_6]$, the first member of the family of tellurodisilicates, has been prepared and its structure determined. The space group is $C2/m$ with cell constants $a = 9.652$ (5), $b = 13.621$ (8), $c = 8.902$ (5) Å, $\beta = 117.34$ (5)° and $Z = 2$. The structure was solved by direct methods, using four-circle diffractometer data. The final R value for 1305 independent reflexions is 0.061. The structure contains discrete Si_2Te_6 groups in a staggered conformation connected by K atoms in distorted octahedral or trigonal-prismatic environments. The average Si–Te distance is 2.510 Å and the Si–Si distance 2.40 Å. The coordination of the Si atoms is nearly perfect tetrahedral.

Einführung

Schon seit längerer Zeit sind Versuche unternommen worden, durch Synthese Silicat-Analoga herzustellen, in denen der Sauerstoff unter Beibehaltung der Tetraederumgebung des Siliciums durch andere Chalkogene ersetzt ist. Alkali- und Erdalkaliderivate mit S und Se (Weiss & Rocktäschel, 1960; Lemley, 1974) wurden ebenso wie Schwermetallverbindungen (Rocktäschel, Ritter & Weiss, 1964; Hahn, Schulze & Sechser, 1965; Hahn, Klingens, Ness & Schulze, 1966; Iglesias & Steinfink, 1973; Krebs & Mandt, 1972, 1976, 1977)

von mehreren Autoren beschrieben und teilweise strukturell aufgeklärt. Die Struktur der einzigen bisher beschriebenen ternären Tellurverbindung (Hahn, Klingens, Ness & Schulze, 1966) ist unbekannt. Die binäre Silicium–Tellur-Verbindung war nach Stöchiometrie und Struktur seit langem strittig (Weiss & Weiss, 1953a,b; Vennik & Callaerts, 1965; Rau & Kannewurf, 1966; Bailey, 1966; Exsteen, Drowart, van der Auwera-Mahieu & Callaerts, 1967; Bebrick, 1968; Klein-Haneveld, van der Veer & Jellinek, 1968) und konnte erst vor kurzem als Si_2Te_3 identifiziert werden (Dittmar, 1976; Ploog, Stetter, Nowitzki &

Schoenherr, 1976). Die gefundene Struktur liess es wahrscheinlich erscheinen, dass zwar keine Tellurosilicate mit SiTe_4 -Tetraedern, wohl aber Tellurodisilicate mit Si_2Te_6 -Gruppen existenzfähig sein müssten. Als erster Vertreter dieser neuen Verbindungsklasse konnte nunmehr $\text{K}_6[\text{Si}_2\text{Te}_6]$ synthetisiert und seine Struktur aufgeklärt werden.

Experimentelles

Über die Darstellung wurde bereits kurz berichtet (Dittmar, 1977). Es wurden stöchiometrische Mengen der Elemente im evakuierten Quarzrohr auf 630°C erhitzt, 1 Stunde getempert und dann über Nacht auf Zimmertemperatur abgekühlt. Aus dem erhaltenen grauschwarzen Regulus konnten Kristallstücke von metallischem Glanz isoliert werden, die sich an feuchter Luft zersetzen, jedoch unter trockenem Paraffinöl aufbewahrt werden können. Weissenberg- ($\text{Cu } K\alpha$, Ni-Filter), Präzessions- und Bouman-de Jong-Aufnahmen ($\text{Mo } K\alpha$, Zr-Filter) ergaben ein monoklines reziprokes Gitter mit integraler Auslöschung für C-Zentrierung. Von den möglichen Raumgruppen $C2/m$, Cm und $C2$ wurde $C2/m$ durch die E-Wert-Statistik nahegelegt und durch die Strukturbestimmung bestätigt. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 1 enthalten.

Strukturbestimmung

Die Reflexintensitäten von 4890 Reflexen für $2\theta \leq 50^\circ$ wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer (Stoe-STADI-4, $\text{Mo } K\alpha$, Graphit-Monochromator) gemessen und in üblicher Weise für Vierkreisgeometrie korrigiert. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt [$\mu(\text{Mo } K\alpha) = 84,40 \text{ cm}^{-1}$ und $\mu r \approx 0,84$]. Durch Mittelung über symmetrieäquivalente Reflexe wurden 1305 unabhängige Werte als Basis für die Strukturbestimmung erhalten. Das Sheldrick-Teilprogramm (Sheldrick, 1976) für statistische Phasenbestimmung lieferte die Koordinaten der Telluratome in der Raumgruppe $C2/m$. Mit diesen wurden Differenz-Fouriersynthesen berechnet, denen die Koordinaten der leichteren Atome entnommen werden konnten. Die Verfeinerung des Strukturvorschlages nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren konvergierte bei einem ungewichteten R-Wert von 0,061 [mit $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$; Atomformfaktoren nach *International Tables for X-ray Crystallography* (1974)]. Eine weitere Verfeinerung in den nichtzentrosymmetrischen Untergruppen $C2$ und Cm war nach dem Hamilton-Test (Hamilton, 1965) nicht mehr signifikant. Eine

Tabelle 1. Kristallographische Daten des $\text{K}_6[\text{Si}_2\text{Te}_6]$

Raumgruppe: $C2/m$ (Nr. 12)	$V = 1039,6 \text{ \AA}^3$
$a = 9,652 (5) \text{ \AA}$	$Z = 2$
$b = 13,621 (8)$	$M_r = 1056,384$
$c = 8,902 (5)$	$D_x = 3,37 \text{ g cm}^{-3}$
$\beta = 117,34 (5)^\circ$	$D_m = 3,36 (1)$

Tabelle 2. Atomparameter von $\text{K}_6[\text{Si}_2\text{Te}_6]$

	x	y	z
K(1)	0,25	0,25	0,0
K(2)	0,7896 (6)	0,0	0,3225 (7)
K(3)	0,0	0,3405 (4)	0,5
Si	0,8923 (6)	0,0	0,8605 (6)
Te (1)	0,6384 (1)	0,0	0,8775 (2)
Te(2)	0,9024 (1)	0,1503 (1)	0,7035 (1)

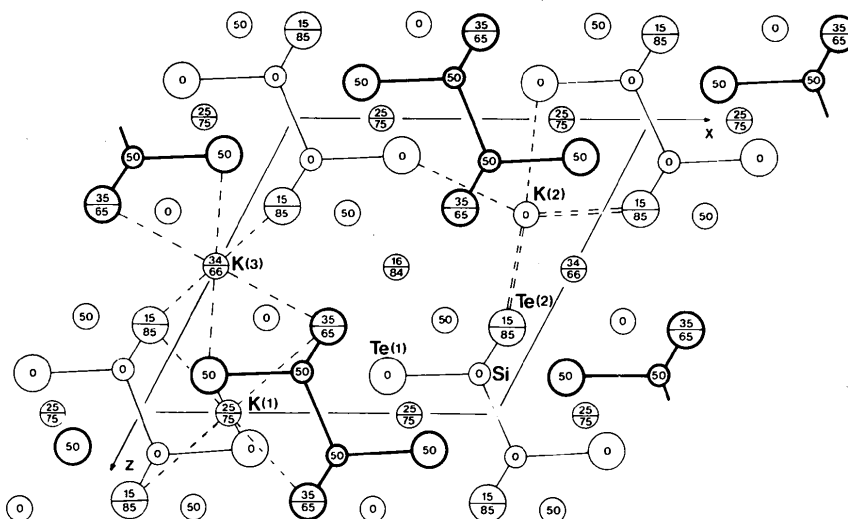


Fig. 1. Projektion der Kristallstruktur von $\text{K}_6[\text{Si}_2\text{Te}_6]$ auf (010). Höhenangabe für die Atome in Hundersteln von b .

Tabelle 3. *Abstände (Å) und Winkel (°) im $K_6[Si_2Te_6]$*

Die Indizes entsprechen folgenden Transformationen der Koordinaten der Tabelle 2:

(i) x, y, z	(ii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$	(iii) $-x, -y, -z$	(iv) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z$
(v) $x, -y, z$	(vi) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$	(vii) $-x, y, -z$	(viii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, -z$

Si₂Te₆-Einheit

Si ^I -Te(2 ^I)	2,504 (5) (2×)	Te(1 ^I)-Si ^I -Si ^{III}	109,9 (1)	Te(1 ^I)-Te(2 ^I)	4,088 (2) (2×)
Si ^I -Te(1 ^I)	2,523 (5)	Te(2 ^I)-Si ^I -Si ^{III}	109,9 (1) (2×)	Te(2 ^I)-Te(2 ^V)	4,094 (2)
Si ^I -Si ^{III}	2,40 (1)	Te(1 ^I)-Si ^I -Te(2 ^I)	108,8 (1) (2×)	Te(2 ^I)-Te(2 ^{VII})	4,720 (1)
		Te(2 ^I)-Si ^I -Te(2 ^V)	109,7 (1)	Te(1 ^I)-Te(2 ^{III})	4,750 (1) (2×)

Koordinationspolyeder der K-Atome

K(1)-Te(2 ^I)	3,454 (6) (2×)	K(3)-Te(2 ^V)	3,453 (6) (2×)	Te(1 ^I)-Te(1 ^{III})	4,153 (2)
K(1)-Te(1 ^{II})	3,587 (6) (2×)	K(3)-Te(2 ^I)	3,528 (6) (2×)	Te(2 ^I)-Te(2 ^V)	4,402 (2)
K(1)-Te(2 ^V)	3,814 (6) (2×)	K(3)-Te(1 ^{II})	3,698 (6) (2×)	Te(2 ^I)-Te(2 ^{VII})	4,791 (2)
K(2)-Te(1 ^I)	3,537 (6)	K(2)-Te(2 ^I)	3,673 (6) (2×)		
K(2)-Te(1 ^{III})	3,672 (6)	K(2)-Te(2 ^{III})	3,703 (5) (2×)		

abschliessende Differenz-Fouriersynthese zeigte nur noch Restelektronendichten von maximal 4,0 e Å⁻³. Die erhaltenen Atomparameter sind in Tabelle 2 enthalten.*

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Struktur des $K_6[Si_2Te_6]$ (Fig. 1) ist gekennzeichnet durch eine schichtartige Lagerung aller Atome in der y -Richtung mit Parameterwerten von angenäherten Vielfachen von $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{4}$. Die Si-Atome sind dabei auf der speziellen Lage 4(*i*) so angeordnet, dass isolierte Si₂Te₆-Einheiten entstehen, mit Bindungswinkeln und -abständen, wie sie für kovalente Wechselwirkungen zu erwarten sind (Tabelle 3). Die für X₂Y₆-Einheiten häufig beobachtete Konformation mit der Symmetrie $\bar{3}2/m$ ist nahezu erfüllt, die Symmetrie jedoch auf 2/*m* erniedrigt. Eben solche Baueinheiten wurden in der Struktur des Si₂Te₃ gefunden, wo sie zu einer polymeren, zweidimensionalen Si₄Te₆-Einheit vernetzt sind (Ploog, Stetter, Nowitzki & Schoenherr, 1976).

Die Verknüpfung der Si₂Te₆-Einheiten im $K_6[Si_2Te_6]$ erfolgt durch K-Atome, die angenähert oktaedrische Lücken [spezielle Lagen 4(*e*) und 4(*h*)] bzw. trigonal-prismatische Lücken [spezielle Lage 4(*i*)] in der Tellurpackung besetzen (Fig. 1). Der vergleichsweise grossen Schwingungskomponente des K(2) in der y -Richtung entspricht ein Platz in der Tellurpackung, der anders als beim K(1) und K(3) keine in y -Richtung direkt darüber liegenden Nachbarn besitzt, so dass ein stark anisotropes Schwingungsverhalten möglich wird.

* Die Liste der Strukturparameter und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33501: 10 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Eine Diskussion der Abstände und Winkel erscheint wegen der geringen Anzahl vergleichbarer Verbindungen verfrüht, bemerkenswert sind jedoch die relativ kurzen Te-Te-Abstände von 4,091 (3) Å, die in der gleichen Grössenordnung liegen, wie die Te-Te-Abstände zwischen den Schichten im Si₂Te₃ (4,016 Å).

Die Identifizierung der in der Literatur beschriebenen binären Verbindung als Si₂Te₃ mit Si-Si-Bindungen gab den ersten experimentellen Hinweis darauf, dass die für das Si-Atom charakteristische Tetraederumgebung mit Te-Atomen aus räumlichen Gründen nicht erreicht werden kann, worauf auch der klassische Radienquotient bereits hinweist. Bei Beachtung der Stöchiometrie für die Si₂Te₆-Gruppe und der aus ihr herleitbaren Verknüpfungen sollte eine Fülle neuer Substanzen mit neuartigen Bauprinzipien herzustellen sein.

Herrn Dr Paulus vom Fachbereich 7 der Technischen Hochschule Darmstadt danke ich herzlich für die Möglichkeit, das dort vorhandene Stoeck-Vierkreisdiffraktometer benutzen zu können und für die dabei gewährte Unterstützung. Frau Olschewski danke ich für die sorgfältige Durchführung der präparativen Arbeiten.

Literatur

- BAILEY, L. G. (1966). *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 1593–1598.
 BEBRICK, R. F. (1968). *J. Chem. Phys.* **49**, 2584–2592.
 DITTMAR, G. (1976). Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt.
 DITTMAR, G. (1977). *Angew. Chem.* **89**, 566–567.
 EXSTEEN, G., DROWART, J., VAN DER AUWERA-MAHIEU, A. & CALLAERTS, R. (1967). *J. Phys. Chem.* **71**, 4130–4131.
 HAHN, H., KLINGEN, W., NESS, P. & SCHULZE, H. (1966). *Naturwissenschaften*, **53**, 18.

- Hahn, H., Schulze, H. & Sechser, L. (1965). *Naturwissenschaften*, **52**, 451.
- Hamilton, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–511.
- Iglesias, J. E. & Steinfink, H. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 93–98.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- Klein-Haneveld, K. J., van der Veer, W. & Jelinek, F. (1968). *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **87**, 255–256.
- Krebs, B. & Mandt, J. (1972). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **388**, 193–299.
- Krebs, B. & Mandt, J. (1976). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **420**, 31–39.
- Krebs, B. & Mandt, J. (1977). *Z. Naturforsch. Teil B*, **32**, 373–379.
- Lemley, J. T. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 549–550.
- Ploog, K., Stetter, W., Nowitzki, A. & Schoenherr, E. (1976). *Mater. Res. Bull.* **11**, 1147–1153.
- Rau, J. W. & Kannewurf, C. R. (1966). *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 1097–1101.
- Rocktäschel, G., Ritter, W. & Weiss, A. (1964). *Z. Naturforsch. Teil B*, **19**, 958.
- Sheldrick, G. (1976). *SHELX*. Programme für die Strukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.
- Vennik, J. & Callaerts, R. (1965). *C. R. Acad. Sci.* **260**, 496–499.
- Weiss, A. & Rocktäschel, G. (1960). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **307**, 1–112.
- Weiss, A. & Weiss, A. (1953a). *Z. Naturforsch. Teil B*, **8**, 104.
- Weiss, A. & Weiss, A. (1953b). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **273**, 124–127.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 2393–2397

Die Kristallstruktur von Wismuttitanoniobat BiTiNbO_6

VON KATSUO KATO UND TAKESHI KIKUCHI

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

(Eingegangen am 23. Dezember 1977; angenommen am 15. März 1978)

BiTiNbO_6 crystallizes in the centrosymmetric triclinic space group (No. 2). The dimensions of the unit cell containing eight lattice points are $a = 19.722$ (4), $b = 7.589$ (1), $c = 14.252$ (4) Å, $\alpha = 90.15$ (3), $\beta = 116.26$ (2), $\gamma = 89.74$ (2)°; $Z = 16$, $D_x = 6.18$ g cm⁻³. The structure was determined by the X-ray method using a twinned crystal. The coordination octahedra of the Nb/Ti atoms are connected to each other by edge-sharing to form corrugated layers of TiNbO_6 parallel to (001). The Bi ions lie between the layers and are each surrounded by six O atoms. The atomic arrangement exhibits a distinct substructure in $C2/m$, which is isotopic with the structure of ThTi_2O_6 . The conventional R value was 0.095 for 2266 intensities ($|F|^2$) collected on a diffractometer.

Einführung

Im Rahmen der Untersuchungen über die Phasengleichgewichte im System Bi_2O_3 – TiO_2 – Nb_2O_5 fand Kikuchi (1977) eine bisher unbekannt ternäre Verbindung, die sich aus dem Ansatz $4\text{Bi}_2\text{O}_3 + 11\text{TiO}_2 + 5\text{Nb}_2\text{O}_5$ durch Erhitzen auf 1100°C fast rein herstellen liess. Kristalle der für röntgenographische Einkristallverfahren geeigneten Grösse wurden durch Umkristallisieren aus einer B_2O_3 -Schmelze gewonnen; sie sind transparent und schwach gelblich gefärbt. Allerdings konnten nicht so viele Kristalle gesammelt werden, dass eine nasschemische Analyse möglich gewesen wäre. Eine Analyse mit Hilfe einer Mikrosonde ergab die Werte Bi_2O_3 , 24,5, TiO_2 , 49,2, Nb_2O_5 , 26,2 Mol-%. Als Standard dienten die stöchiometrisch zusammen-

gesetzte Verbindung $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_6$, sowie ein Pyrochlor-Typ-Mischkristall bekannter Zusammensetzung. Nach dem Ergebnis der vorliegenden Strukturbestimmung liegt eine Verbindung mit der Formel BiTiNbO_6 vor.

Experimentelles

Die Röntgenaufnahmen von BiTiNbO_6 weisen eine pseudomonokline Symmetrie auf, wenn man von den schwachen Überstrukturreflexen absieht, die bezüglich eines C -Gitters wie $h + \frac{1}{2}$, $k + \frac{1}{2}$, $l + \frac{1}{2}$ oder $h - \frac{1}{2}$, $k - \frac{1}{2}$, $l - \frac{1}{2}$ zu indizieren sind. Sie lassen sich durch Verdopplung der drei Achsenlängen ganzzahlig indizieren. Die Kristalldaten sind: $a = 19,722$ (4), $b = 7,589$ (1), $c = 14,252$ (4) Å, $\alpha = 90,15$ (3), $\beta = 116,26$ (2), $\gamma = 89,74$ (2)°; $Z = 16$, $D_x = 6,18$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 388$ cm⁻¹. Die Gitterkonstanten wurden anhand der auf

* National Institute for Researches in Inorganic Materials.