

- 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 $\text{BiTiNbO}_6$

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)

$\text{BiTiNbO}_6$  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<sup>-3</sup>. 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  $\text{TiNbO}_6$  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  $\text{ThTi}_2\text{O}_6$ . 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  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{TiO}_2$ – $\text{Nb}_2\text{O}_5$  fand Kikuchi (1977) eine bisher unbekannte 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  $\text{B}_2\text{O}_3$ -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  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 24,5,  $\text{TiO}_2$ , 49,2,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 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  $\text{BiTiNbO}_6$  vor.

### Experimentelles

Die Röntgenaufnahmen von  $\text{BiTiNbO}_6$  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<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 388$  cm<sup>-1</sup>. Die Gitterkonstanten wurden anhand der auf

\* National Institute for Researches in Inorganic Materials.

einem Einkristalldiffraktometer (Fa. Rigaku) unter Verwendung monochromatischer  $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$ ) gemessenen  $2\theta$ -Winkel von 20 Reflexen nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Die Elementarzelle ist allseits flächenzentriert und enthält ausserdem noch vier zusätzliche Gitterpunkte; sie ist nämlich achtfach primitiv.

Häufige Zwillingsbildung nach (010) oder [010] täuscht eine echte monokline Laue-Symmetrie vor, da die Hauptreflexe der Zwillingsindividuen praktisch zusammenfallen. Die vorliegende Aufstellung erleichtert die Auswertung der Intensitäten eines verzwilligten Kristalls. Die konventionell reduzierte Elementarzelle mit  $a_r = 6,900$ ,  $b_r = 8,082$ ,  $c_r = 5,275 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_r = 101,36$ ,  $\beta_r = 98,21$  und  $\gamma_r = 120,12^\circ$  bezieht sich wie folgt auf die hier angenommene grosse Zelle:  $\mathbf{a}_r = \mathbf{a}/4 + \mathbf{b}/4 + \mathbf{c}/2$ ,  $\mathbf{b}_r = \mathbf{b}/2 - \mathbf{c}/2$ ,  $\mathbf{c}_r = -\mathbf{a}/4 + \mathbf{b}/4$ .

Die Intensitäten zur Strukturbestimmung wurden an einem Einkristall von unregelmässiger Gestalt gesammelt. Zur Verfeinerung wurde ein weiterer Datensatz benutzt, der von einem rund geschliffenen, allerdings verzwilligten Kristall erhalten worden war. Zu beiden Messungen diente das obengenannte Diffraktometer. Für die Verfeinerung standen 2266 symmetrie-unabhängige Reflexe zur Verfügung. Ausser der Lp-Korrektur wurde noch eine Absorptionskorrektur angebracht. Die Form des Präparates wurde annähernd über drei Flächen erfasst, deren Gleichungen bezüglich eines kartesischen Koordinatensystems in  $\mu\text{m}$ -Einheiten wie folgt lauten:  $x^2/73^2 + y^2/64^2 + z^2/38^2 = 1$ ,  $z = -29$ ,  $z = 29$ . Die  $x$ -Achse liegt parallel zu [100], und die  $z$ -Achse steht senkrecht auf (001). Es gelang den Verfassern nicht, kugelförmige Kristalle zu erhalten. Unter den relativ günstig geschliffenen Kristallen befanden sich nur Zwillinge.

### Strukturbestimmung

Zunächst wurde die Substruktur ermittelt, die sich auf das obengenannte pseudomonokline  $C$ -Gitter bezieht.

Hierzu diente eine aus den Hauptreflexen allein berechnete Pattersonfunktion, deren Muster unmittelbar als eine Atomanordnung nach  $C2/m$  interpretiert werden konnte. Demnach sind die  $2(a)$ -Lagen und ein Satz von  $4(i)$ -Lagen jeweils von schweren und mittleren Atomen besetzt. Zwölf leichte Atome liegen in drei anderen Sätzen von  $4(i)$ -Lagen. Offenbar handelt es sich um eine Verbindung mit der Zusammensetzung  $\text{Bi}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)_4\text{O}_{12}$ . Werden fünfwertiges Nb und vierwertiges Ti angenommen, so muss die Formel  $\text{BiTiNbO}_6$  sein. Für die Strukturamplituden der Hauptreflexe allein betrug der  $R$ -Wert ( $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ ) 0,105. Die Intensitätsverteilung der Überstrukturreflexe deutet an, dass diese eher von kleinen Verschiebungen der Atomlagen herrührt als etwa von geordneter Verteilung der Nb- und Ti-Atome. Aus einer ausschliesslich mit den Überstrukturreflexen berechneten Pattersonfunktion liessen sich die Verschiebungen der Atomlagen mit Hilfe einer Minimumfunktion (Buerger, 1959) herleiten. Der zentrosymmetrische Charakter der Atomanordnung sowie die statistische Verteilung der Nb- und Ti-Atome bleiben auch in der Überstruktur erhalten. Für alle beobachteten Strukturamplituden war der  $R$ -Wert 0,099.

### Strukturverfeinerung

Zur gemessenen Intensität  $I(hkl)$  des verzwilligten Kristalls trägt der Reflex  $hkl$  des einen Individuums und der Reflex  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$  oder  $\bar{h}kl$  des anderen bei. Jedenfalls besteht die Gleichung  $I(hkl) = I_1(hkl) + I_2(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ , weil  $I_j(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = I_j(hkl)$  gilt. Bei den Reflexen mit ungeraden Indizes, nämlich bei den Überstrukturreflexen, sind die Beiträge eines Individuums stets Null. Unter Zugrundelegung dieses Sachverhalts wurden die gemessenen Intensitäten unmittelbar zur Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate herangezogen, ohne dass sie vorher auf die einzelnen Zwillingsindividuen

Tabelle 1. Parameterwerte für  $\text{BiNbTiO}_6$

Die mit Nb/Ti bezeichneten Atomlagen sind statistisch von Nb- und Ti-Atomen besetzt. Standardabweichungen stehen in Klammern. Die Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2$ ) werden wie  $\exp[-10^{-2} B \sin^2 \theta / \lambda^2]$  bzw. wie folgt ausgedrückt:

$$\exp[-(h^2 a^{*2} B_{11} + k^2 b^{*2} B_{22} + l^2 c^{*2} B_{33} + 2hka^* b^* B_{12} + 2hla^* c^* B_{13} + 2klb^* c^* B_{23})/4 \times 10^{-2}].$$

	$x$	$y$	$z$	$B/B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Bi	-0,00484 (4)	0,00550 (13)	0,24888 (7)	121 (2)	141 (2)	123 (2)	-8 (3)	55 (2)	-11 (4)
Nb/Ti(1)	0,08750 (8)	0,0050 (4)	0,05533 (14)	66 (4)	75 (7)	58 (5)	7 (7)	35 (4)	-3 (8)
Nb/Ti(2)	0,16120 (8)	0,2550 (4)	-0,06055 (14)	52 (4)	64 (7)	80 (6)	-1 (6)	32 (4)	-4 (8)
O(1)	0,0098 (5)	0,0125 (20)	0,0927 (9)	78 (14)					
O(2)	0,1705 (5)	0,0332 (16)	0,1859 (9)	85 (15)					
O(3)	0,1399 (4)	-0,0031 (26)	-0,0518 (7)	83 (11)					
O(4)	0,2439 (5)	0,2615 (21)	-0,0909 (9)	78 (14)					
O(5)	0,0862 (6)	0,2852 (19)	-0,1918 (11)	146 (20)					
O(6)	0,0947 (4)	0,2489 (23)	0,0193 (7)	89 (12)					

verteilt worden waren. Es wurde die Summe von  $w(I_o - I_c)^2$  mit  $w = 1/\sigma^2$  minimalisiert, wobei  $\sigma$  die Standardabweichung der beobachteten Intensität  $I_o$  war. Die Atomformfaktoren wurden von Cromer & Mann (1968) entnommen und samt Dispersionskorrektur nach Cromer & Liberman (1970) benutzt. Ohne Rücksicht auf die partielle Polarisation des Primärstrahls durch Verwendung eines Graphitmonochromators ( $2\theta_M = 12,17^\circ$ ) wurde die Extinktionskorrektur nach der folgenden Gleichung (Zachariasen, 1968) vorgenommen:

$$I_c = I[1 + (g/\sin 2\theta)(1 + \cos^4 2\theta) \times (1 + \cos^2 2\theta)^{-1}I]^{-1/2}.$$

$I$  stellt die Summe der berechneten Intensitätsbeiträge der Zwillingsindividuen dar, die an den beobachteten Wert bereits angeglichen ist. Der Koeffizient  $g$  wurde wie ein freier Parameter behandelt. Die Rechnungen erfolgten mit Hilfe einer zweckgemäss geänderten Version des Programms *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962).

Die Änderungen der Parameterwerte betragen im letzten Zyklus bei den Lageparametern maximal 4,3% und bei den Koeffizienten der Temperaturfaktoren maximal 6,4% der jeweiligen Standardabweichungen. Die Parameterwerte sind in Tabelle 1 aufgeführt; die durch Nb und Ti statistisch besetzten Atomlagen sind dort und auch im weiteren mit dem Symbol Nb/Ti bezeichnet. Für  $g$  ergab sich der Wert  $0,44 (2) \times 10^{-4}$ . Aus den Angleichungsfaktoren wurde das Volumenverhältnis 1:0,71 (1) der Zwillingsindividuen errechnet. Der  $R$ - und der gewichtete  $R_1$ -Wert  $\{R = \sum |I_o - I_c| / \sum I_o, R_1 = [\sum w(I_o - I_c)^2 / \sum wI_o^2]^{1/2}\}$  betragen beide 0,095. Für die ungeradzahlig indizierten Reflexe allein war der  $R$ -Wert 0,145. Dieser Wert ist recht befriedigend, wenn man bedenkt, dass die Intensitätssumme der betreffenden Reflexe nur 12% der Summe aller Intensitäten beträgt.\*

Eine zum Abschluss durchgeführte Differenz-Fouriersynthese mit  $\Delta F = F(|F_o| - |F_c|) / |F_c|$  ergab Werte, die zwischen 9 und  $-11 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  schwankten. Die vorhandenen Maxima liessen keine sinnvolle Interpretation zu. Hierbei ist  $|F_o|$  die aus dem Intensitätsanteil eines Individuums berechnete Strukturamplitude;  $F_c$  und  $F$  stellen die Strukturformfaktoren dar, die mit bzw. ohne Dispersions- und Extinktionskorrektur berechnet wurden.

### Diskussion

Die Struktur von  $\text{BiNbTiO}_6$  lässt sich dadurch konstruieren, dass man die in Tabelle 1 angegebenen

\* Die Liste der Strukturformfaktoren ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33509: 22 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Atome auf die äquivalenten Punktlagen  $[(0,0,0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) + 0,0,0; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}] + x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$  verteilt. Fig. 1 stellt eine Projektion der Struktur senkrecht auf (001) dar. Die Koordinationsoktaeder der Nb/Ti-Atome bilden durch Kantenverknüpfung eine Doppelkette parallel [010]. Diese Ketten sind ihrerseits durch gemeinsame Kanten miteinander verbunden, so dass eine gewellte Schicht parallel (001) mit der Zusammensetzung  $\text{TiNbO}_6$  entsteht (Fig. 2). Die Bi-Ionen liegen in den oktaedrischen Lücken zwischen den  $\text{TiNbO}_6$ -Schichten und halten diese zusammen. Auf den schichtartigen Aufbau sind offenbar die bereits erwähnten Schwierigkeiten beim Schleifen kugelförmiger Kristalle zurückzuführen. Es sind drei Arten von O-Atomen zu unterscheiden; O(1) und O(4) sind zu zwei Nb/Ti-Atomen und einem Bi-Atom, O(2) und O(5) zu einem Nb/Ti- und einem Bi-Atom, O(3) und O(6) zu drei Nb/Ti-Atomen koordiniert. Die vorliegende Struktur hat keinerlei Ähnlichkeit mit denjenigen von  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  (Wolfe, Newnham, Smith & Kay, 1971) und  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  (Horiuchi, Kikuchi & Goto, 1977). Die letztgenannten Strukturen enthalten zwei Arten von Schichten, die eine mit wismutoxid-ähnlicher und die andere mit perowskit-ähnlicher Atomanordnung.

Die interatomaren Abstände und Winkel wurden mittels des Programms *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964) berechnet und in den Tabellen 2 und 3

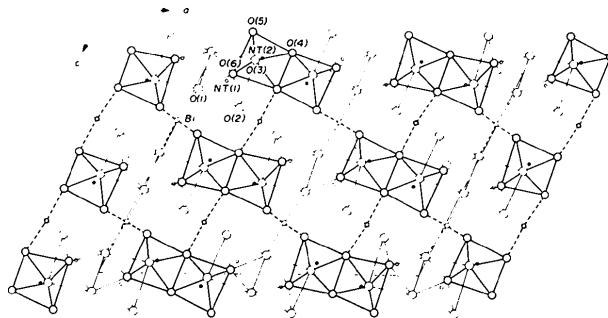


Fig. 1. Projektion der Struktur von  $\text{BiTiNbO}_6$  senkrecht auf (010). Nur die Atome mit  $-0,05 < y < 0,30$  sind gezeichnet, und zwar diejenigen mit  $y \approx 0$  dünn, diejenigen mit  $y \approx \frac{1}{2}$  stark. Die Atome Nb/Ti(1) bzw. Nb/Ti(2) sind zur Abkürzung mit NT(1) bzw. NT(2) bezeichnet.

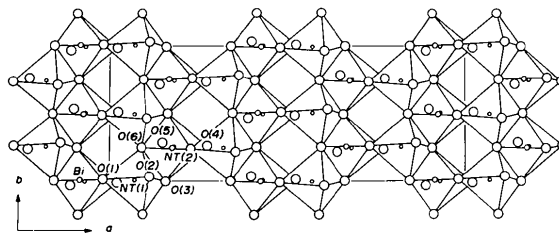


Fig. 2.  $\text{TiNbO}_6$ -Schicht und darüber befindliche Bi-Atome. Nur die Atome mit  $-0,20 < z < 0,26$  sind senkrecht auf (001) projiziert. Abgekürzte Atombezeichnungen wie in Fig. 1.

Tabelle 2.  $M$ -O-Abstände (Å)

Symmetrieeoperationen:

(i)	$-x,$	$-y,$	$-z$	(v)	$-\frac{1}{4} + x,$	$-\frac{1}{4} + y,$	$\frac{1}{2} + z$
(ii)	$\frac{1}{4} - x,$	$\frac{1}{4} - y,$	$\frac{1}{2} - z$	(vi)	$\frac{1}{4} - x,$	$-\frac{1}{4} - y,$	$-z$
(iii)	$-\frac{1}{4} + x,$	$\frac{1}{4} + y,$	$z$	(vii)	$\frac{1}{4} - x,$	$\frac{3}{4} - y,$	$-z$
(iv)	$x,$	$-\frac{1}{2} + y,$	$\frac{1}{2} + z$	(viii)	$\frac{1}{2} - x,$	$\frac{1}{2} - y,$	$-z$

$M$ -Atom	Abstände zu den benachbarten O-Atomen				Mittelwert
	O(1)	O(2 <sup>II</sup> )	O(4 <sup>V</sup> )	O(5 <sup>VI</sup> )	
Bi	2,37 (1)	2,20 (1)	2,29 (1)	2,64 (1)	2,39
	O(2 <sup>III</sup> )	2,50 (1)	O(5 <sup>IV</sup> )	2,32 (1)	
Nb/Ti(1)	O(1)	1,83 (1)	O(3)	2,19 (1)	1,99
	O(1 <sup>I</sup> )	2,14 (1)	O(3 <sup>VI</sup> )	1,97 (2)	
	O(2)	1,87 (1)	O(6)	1,94 (2)	
Nb/Ti(2)	O(3)	2,02 (2)	O(5)	1,81 (1)	1,98
	O(4)	1,86 (1)	O(6)	2,08 (1)	
	O(4 <sup>VIII</sup> )	2,14 (1)	O(6 <sup>VII</sup> )	1,97 (2)	

zusammengestellt. Die Mittelwerte der O—O-Abstände der Koordinationsoktaeder für Bi, Nb/Ti(1) und Nb/Ti(2) betragen jeweils 3,37, 2,80 und 2,79 Å. Für die Nb/Ti—O-Bindungen um ein Nb/Ti-Atom existieren zwei kurze (1,8–1,9 Å), zwei mittlere (1,9–2,0 Å) und zwei lange Abstände (>2,0 Å). Dies ist offenbar auf die Verknüpfungsweise der  $\text{TiNbO}_6$ -Oktaederschicht zurückzuführen, da eine entsprechende Abstufung auch bei den Ti—O-Abständen in  $\text{ThTi}_2\text{O}_6$  auftritt. Die Struktur der letztgenannten Verbindung (Ruh & Wadsley, 1966) ist isotyp mit der bereits erwähnten Substruktur von  $\text{BiTiNbO}_6$ . Auffällig ist jedoch der relativ grosse O(2<sup>III</sup>)—Bi—O(5<sup>I</sup>)-Winkel, der sicher nicht von dem grossen Ionenradius von  $\text{Bi}^{3+}$  herrührt. In der  $\text{ThTi}_2\text{O}_6$ -Struktur liegt nämlich keine derart verzerrte Koordination um das  $\text{Th}^{4+}$ -Ion vor, obwohl die Th—O-Bindung im Durchschnitt etwa den gleichen Atomabstand (2,35 Å) besitzt wie die Bi—O-Bindung. Der grosse Winkel hängt wahrscheinlich mit dem freien Elektronenpaar von  $\text{Bi}^{3+}$  zusammen, das sich vermutlich in Richtung der Winkelhalbierenden ausdehnt. Dem  $\text{Th}^{4+}$ -Ion mit einer Rn-ähnlichen Elektronenkonfiguration fehlt das entsprechende freie Elektronenpaar. Die Elektronenkonfiguration des  $\text{Bi}^{3+}$ -Ions scheint somit die eigentliche Ursache für die Überstruktur von  $\text{BiTiNbO}_6$  zu sein. Es gibt keine zu kurzen Abstände, die eventuell Zweifel an dem Strukturvorschlag erregen würden.

Für komplexe Oxide der Zusammensetzung  $AB_2\text{O}_6$  oder  $ABB'\text{O}_6$ , in denen alle Metallatome oktaedrische Sauerstoffumgebung besitzen, sind bisher folgende fünf Strukturtypen bekannt: (1) Trirutiltyp (Vertreter:  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$ ), (2) Columbittyp, (3)  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$ -Typ, (4)  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ -Typ, (5)  $\text{ThTi}_2\text{O}_6$ -Typ. Die Struktur von  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$  (Wilson, 1956) stellt eine Überstruktur des Rutiltyps dar, bei der die Ti-Lagen im Rutil längs der  $c$ -Achse abwechselnd von einem Zn- und zwei Sb-

Tabelle 3. O—O-Abstände (Å) und O—M—O-Winkel (°)

Symmetrieeoperationen wie in Tabelle 2.

$M$ -Atom	Benachbarte O-Atome		O—O-Abstand	O—M—O-Winkel	
	O(1)	O(2 <sup>II</sup> )			
Bi	O(1)	O(2 <sup>III</sup> )	3,23 (2)	89,7 (4)	
	O(1)	O(2 <sup>III</sup> )	3,33 (2)	86,5 (4)	
	O(1)	O(5 <sup>I</sup> )	3,62 (2)	92,4 (4)	
	O(1)	O(5 <sup>IV</sup> )	3,25 (2)	87,9 (4)	
	O(2 <sup>II</sup> )	O(2 <sup>III</sup> )	2,89 (2)	75,6 (4)	
	O(2 <sup>II</sup> )	O(4 <sup>V</sup> )	3,03 (2)	84,6 (4)	
	O(2 <sup>II</sup> )	O(5 <sup>IV</sup> )	3,28 (1)	93,0 (3)	
	O(2 <sup>III</sup> )	O(4 <sup>V</sup> )	3,52 (2)	94,5 (4)	
	O(2 <sup>III</sup> )	O(5 <sup>I</sup> )	4,32 (1)	114,4 (3)	
	O(4 <sup>V</sup> )	O(5 <sup>I</sup> )	3,58 (2)	92,8 (5)	
	O(4 <sup>V</sup> )	O(5 <sup>IV</sup> )	3,26 (2)	89,8 (4)	
	O(5 <sup>I</sup> )	O(5 <sup>IV</sup> )	3,10 (2)	77,1 (4)	
	Nb/Ti(1)	O(1)	O(1 <sup>I</sup> )	2,50 (2)	77,7 (5)
		O(1)	O(2)	2,85 (1)	100,6 (5)
		O(1)	O(3 <sup>VI</sup> )	3,02 (2)	105,1 (6)
		O(1)	O(6)	2,95 (2)	102,7 (5)
		O(1 <sup>I</sup> )	O(3)	2,75 (1)	78,8 (3)
		O(1 <sup>I</sup> )	O(3 <sup>VI</sup> )	2,94 (2)	91,6 (5)
O(1 <sup>I</sup> )		O(6)	2,80 (2)	86,5 (5)	
O(2)		O(3)	3,18 (1)	102,8 (4)	
O(2)		O(3 <sup>VI</sup> )	2,75 (2)	91,7 (5)	
O(2)		O(6)	2,72 (2)	91,1 (5)	
O(3)		O(3 <sup>VI</sup> )	2,60 (3)	77,1 (6)	
O(3)		O(6)	2,50 (2)	74,1 (6)	
Nb/Ti(2)		O(3)	O(4)	3,10 (2)	105,7 (5)
		O(3)	O(4 <sup>VIII</sup> )	2,94 (2)	89,7 (5)
		O(3)	O(5)	2,83 (2)	95,1 (5)
		O(3)	O(6)	2,50 (2)	75,1 (6)
		O(4)	O(4 <sup>VIII</sup> )	2,50 (2)	76,8 (5)
		O(4)	O(5)	2,80 (1)	98,9 (5)
	O(4)	O(6 <sup>VII</sup> )	2,99 (2)	102,3 (5)	
	O(4 <sup>VIII</sup> )	O(6)	2,88 (1)	85,9 (3)	
	O(4 <sup>VIII</sup> )	O(6 <sup>VII</sup> )	2,76 (2)	83,9 (5)	
	O(5)	O(6)	2,95 (2)	98,3 (4)	
	O(5)	O(6 <sup>VII</sup> )	2,76 (2)	93,4 (5)	
	O(6)	O(6 <sup>VII</sup> )	2,45 (3)	74,2 (7)	

Atomen ersetzt werden. Sie enthält gestreckte Ketten der durch gemeinsame Kanten verbundenen Oktaeder. Im Columbit  $(\text{Fe,Mn})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$  (Sturdivant, 1930) existieren geknickte Ketten der gleicherweise verknüpften  $(\text{Nb,Ta})\text{O}_6$ -Oktaeder und ähnliche Ketten der  $(\text{Fe,Mn})\text{O}_6$ -Oktaeder. Bei beiden Strukturtypen sind die Oktaederketten durch Eckenverknüpfung jeweils zu einem dreidimensionalen Gerüst aufgebaut. Die  $\text{SbO}_6$ -Oktaeder bilden in der  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$ -Struktur (Wilson, 1956) durch Kantenverknüpfung trigonale ebene Netze, zwischen denen die Pb-Ionen liegen. In den ersten drei Strukturtypen kristallisieren zahlreiche Doppeloxide (Wilson, 1956; Wyckoff, 1965; Blasse, 1966; Blasse & De Pauw, 1970). Im  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ -Typ (Zalkin, Forrester & Templeton, 1964) kristallisieren  $\text{NiU}_2\text{O}_6$  und  $\text{CoU}_2\text{O}_6$  (Kemmler-Sack, 1968). Bei diesem Strukturtyp bestehen die Kantenverknüpfungen ausschliesslich zwischen verschiedenen Oktaedern. In den Strukturen der Typen (1) bis

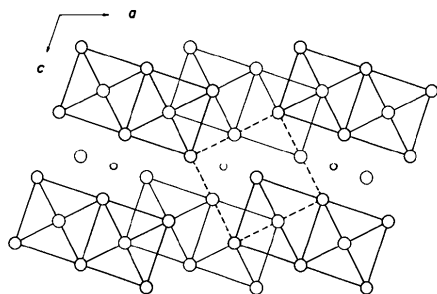


Fig. 3. Schematische Darstellung der Sauerstoffpackung in  $\text{BiTiNbO}_6$ . Die grossen und die kleinen Kreise stellen die O- bzw. die Bi-Atome dar. Verschiedene Höhen der Atome sind durch Linienstärke unterschieden. Die gestrichelten Linien deuten auf das flächenzentrierte Gitter der kubisch dichtesten Kugelpackung hin.

(4) lässt sich die Anordnung der O- bzw. F-Atome als hexagonal-dichteste Kugelpackung auffassen, deren Oktaederlücken zur Hälfte durch Metallatome besetzt sind (Wells, 1975). Demgegenüber sind die O-Atome von  $\text{BiTiNbO}_6$  und somit auch diejenigen von  $\text{ThTi}_2\text{O}_6$ , wenigstens im Prinzip, in der Art der kubisch-dichtesten Kugelpackung angeordnet (Fig. 3); die Nb/Ti-Atome liegen in einem Teil der Oktaederlücken. Das Bi- bzw. das Th-Atom kann so nicht untergebracht werden, da für diese grossen Atome die Oktaederlücke einer nahezu dichtesten Sauerstoffpackung viel zu eng ist. Ruh & Wadsley (1966) wiesen auf die Beziehung zwischen der  $\text{ThTi}_2\text{O}_6$ - und der Anatasstruktur hin.

Einige  $\text{AB}_2\text{O}_6$ - bzw.  $\text{ABB}'\text{O}_6$ -Verbindungen wie z. B.  $\text{LaTiNbO}_6$  (Blasse, 1966) kristallisieren isostrukturell mit  $\text{CaTa}_2\text{O}_6$ . Die  $\text{CaTa}_2\text{O}_6$ -Struktur (Jahnberg, 1963) weist eine [8]- und eine [6]-Koordinationsumgebung um das Ca- bzw. das Ta-Atom auf. Die Struktur der paraelektrischen Phase (über  $560^\circ\text{C}$ ) von ferroelektrischem  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  ist nach Francombe & Lewis (1958) mit derjenigen von tetragonalen Alkali-Wolframbronzen eng verwandt.

An der Verbindung  $\text{BiTiNbO}_6$  wurde zwischen Raumtemperatur und  $800^\circ\text{C}$  kein ferroelektrisches Verhalten beobachtet, was mit ihrer zentrosymmetrischen Struktur im Einklang steht. Auf Grund der ausgeprägten Substruktur ist die Existenz einer Hochtemperaturmodifikation mit der Raumgruppe  $C2/m$  naheliegend. Auf dem DTA-Diagramm war jedoch von Raumtemperatur bis über  $1000^\circ\text{C}$  kein Anzeichen für eine Phasenumwandlung zu erkennen.

Smolenskii & Agranovskaya (1959) gaben für ein keramisches Präparat der Zusammensetzung  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$  eine mit 1 kHz bei Raumtemperatur gemessene Dielektrizitätskonstante 100 sowie einen dielektrischen Verlustfaktor ( $\text{tg } \delta$ ) 0,022 an. Sie prüften allerdings nicht darauf hin, ob in ihrem Präparat durch Glühen neue Verbindungen entstanden waren oder nicht.

Wir danken Herrn M. Tsutsumi für die Durchführung der Analyse mit der Mikrosonde.

#### Literatur

- BLASSE, G. (1966). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 1122–1124.  
 BLASSE, G. & DE PAUW, A. D. M. (1970). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 2533–2537.  
 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. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 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.  
 FRANCOMBE, M. H. & LEWIS, B. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 696–703.  
 HORIUCHI, S., KIKUCHI, T. & GOTO, M. (1977). *Acta Cryst.* **A33**, 701–703.  
 JAHNBERG, L. (1963). *Acta Chem. Scand.* **71**, 2548–2559.  
 KEMMLER-SACK, S. (1968). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **358**, 226–232.  
 KIKUCHI, T. (1977). *J. Am. Ceram. Soc.* **60**, 148–150.  
 RUH, R. & WADSLAY, A. D. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 974–978.  
 SMOLENSKII, G. A. & AGRANOVSKAYA, A. I. (1959). *Fiz. Tverd. Tela (Kharkov)*, **1**, 1562–1572; *Sov. Phys. Solid State*, **1**, 1429–1437.  
 STURDIVANT, J. H. (1930). *Z. Kristallogr.* **75**, 88–108.  
 WELLS, A. F. (1975). *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., S. 147. Oxford: Clarendon Press.  
 WILSON, A. J. C. (1956). *Structure Reports*, Bd. 8, S. 152–157. Utrecht: Oosthoek.  
 WOLFE, R. W., NEWNHAM, R. E., SMITH, D. K. & KAY, M. I. (1971). *Ferroelectrics*, **3**, 1–7.  
 WYCKOFF, R. W. G. (1965). *Crystal Structures*, Bd. 3, 2. Aufl. S. 361–366. New York: Interscience.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 212–216.  
 ZALKIN, A., FORRESTER, J. D. & TEMPLETON, D. H. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1408–1412.