

and to Syntex Co. (Cupertino) for the X-ray measurements at low temperature. Research was in part supported by the Consiglio Nazionale delle Ricerche, Roma.

### References

- BACON, G. E. (1972). *Acta Cryst.* A28, 357–358.  
 BOUDJADA, A., MASSE, R. & GUITEL, J. C. (1978). *Acta Cryst.* B34, 2692–2695.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). ORFLS. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 CATTI, M. & FERRARIS, G. (1974). *Acta Cryst.* B30, 1–6.  
 CATTI, M. & FERRARIS, G. (1976). *Acta Cryst.* B32, 2754–2756.  
 CATTI, M., FERRARIS, G. & FILHOL, A. (1977). *Acta Cryst.* B33, 1223–1229.  
 CURRIE, M. & SPEAKMAN, J. C. (1970). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1923–1925.  
 CURRIE, M., SPEAKMAN, J. C., KANTERS, J. A. & KROON, J. (1975). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 1549–1554.  
 EGAN, E. & WAKEFIELD, Z. T. (1964). *J. Chem. Eng. Data*, 9, 541–544.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst.* A30, 580–584.  
 NABOR, M. A. & DALVI, A. P. (1977). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* 100, 353–354.  
 RAE, A. D. (1974). *Acta Cryst.* A30, 761–768.  
 SCHMIDT, V. H. (1976). *The Hydrogen Bond*, edited by P. SCHUSTER, G. ZUNDEL & C. SANDORFY, Vol. III, Ch. 23. Amsterdam: North Holland.  
 SONNEVELD, E. J. & VISSER, J. W. (1979). *Acta Cryst.* B35, 1975–1977.  
 STEWART, J. M., KUNDELL, F. A. & BALDWIN, J. C. (1970). The XRAY 70 system. Computer Science Centre, Univ. of Maryland, College Park, Maryland, USA.  
 THOMAS, J. O. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1767–1776.  
 THOMAS, J. O. & LIMINGA, R. (1978). *Acta Cryst.* B34, 3686–3690.  
 THOMAS, J. O., TELLGREN, R. & OLOVSSON, I. (1974). *Acta Cryst.* B30, 2540–2549.

*Acta Cryst.* (1980). B36, 259–263

## Verfeinerung der Struktur von Tinaxsit, $\text{Ca}_2\text{K}_2\text{NaTiO}[\text{Si}_7\text{O}_{18}(\text{OH})]$

VON G. BISSERT

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Kiel, D 2300 Kiel 1, Olshausenstrasse 40–60, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 31. Januar 1979; angenommen am 17. Oktober 1979)

### Abstract

$\text{Ca}_2\text{K}_2\text{NaTiO}[\text{Si}_7\text{O}_{18}(\text{OH})]$  is triclinic, with  $a = 10.377$  (3),  $b = 12.166$  (3),  $c = 7.059$  (1) Å,  $\alpha = 90.91$  (1),  $\beta = 99.3$  (1),  $\gamma = 92.76$  (3)°,  $V = 878.8$  Å<sup>3</sup>,  $D_x = 2.321$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Z = 2$ , space group  $P\bar{1}$ . The crystal structure of tinaxite, reported by Petrunina, Ilyukhin & Belov [*Sov. Phys. Dokl.* (1971). 16, 338–340], has been refined to  $R = 0.033$ . There are two hybrid *Dreierdoppelketten* in the unit cell with Si–O bond lengths varying from 1.566 to 1.657 Å according to the different linkages of the  $[\text{SiO}_4]$  tetrahedra.

### Einleitung

Vor einigen Jahren bestimmten Petrunina, Ilyukhin & Belov (1971) die Struktur des Tinaxsits. Mit über 1500 Reflexdaten erreichten sie einen  $R$ -Wert von 0,15 und in einer späteren Arbeit (Kuz'min, Petrunina, Ilyukhin & Belov, 1973) einen  $R$ -Wert von 0,10. Tinaxsit ist das

einzig bisher bekannte Silikat mit eindeutig hybridem Anion, d.h. mit einem Silikatanion, das durch Verknüpfung eines unverzweigten mit einem verzweigten Anion aufgebaut ist (Liebau, 1978). Insbesondere aus diesem Grunde ist die Kenntnis genauerer Bindungslängen und -winkel dieser Struktur von kristallchemischem Interesse. Da sie jedoch grosse Schwankungsbreiten aufwies, schien es wünschenswert, eine Strukturverfeinerung durchzuführen.

Dazu standen hellbraune, nadlige Einkristalle, die zusammen mit Aegirinnadeln in Charoit eingebettet waren, zur Verfügung. Die Gesteinsprobe stammte aus der UdSSR (Baikalsee, nach mündlicher Mitteilung). Die chemische Zusammensetzung  $\text{Ca}_2\text{K}_2\text{NaTiO}[\text{Si}_7\text{O}_{18}(\text{OH})]$  der Tinaxsitkristalle wurde aus der Arbeit von Petrunina *et al.* (1971) übernommen und auf analytischem Wege nicht überprüft. Der geringe Eisengehalt, der von Rogov, Rogova, Vorongov & Moleva (1965) in Tinaxsit nachgewiesen wurde und auf den die hellbraune Farbe der Kristalle hinweist, wurde bei der Verfeinerung der Atomparameter ebenso wie in der

oben erwähnten Strukturaufklärung nicht berücksichtigt.

Von einem Einkristallbruchstück der Grösse  $0,3 \times 0,1 \times 0,02$  mm wurden Röntgenbeugungsintensitäten mit Mo  $K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7107$  Å, Graphitmonochromator) an einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer der Firma Philips (PW 1100) nach der  $\theta$ - $2\theta$ -Methode gemessen und die Gitterkonstanten verfeinert (Hornstra & Vossers, 1973). Erfasst wurden 5088 unabhängige Reflexe mit  $\theta < 30^\circ$ , von denen jeder in einem Bereich von  $1,5^\circ$  mit einer Geschwindigkeit von  $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$  gemessen wurde. Nach jeweils 30-Minuten Messzeit wurden drei Referenzreflexe angefahren. Es wurde eine Lorentz-Polarisations- und Absorptionskorrektur ( $\mu = 2,12 \text{ mm}^{-1}$ ) vorgenommen, wobei die Absorptionskoeffizienten aus der Kristallform (durch Angabe von 11 Begrenzungsflächen) nach dem Verfahren von Gauss mit  $4 \times 4 \times 4$  Integrationsstützpunkten berechnet wurden (Busing & Levy, 1957). Die Absorptionskoeffizienten  $A^*$  schwankten zwischen 1,024 und 1,098. Eine Extinktionskorrektur wurde nicht durchgeführt.

Petrunina *et al.* (1971) verfeinerten die Struktur des Tinaksits in der Raumgruppe  $P1$ . Da sich diese Struktur jedoch als pseudozentrosymmetrisch erwies, wurden in der vorliegenden Arbeit beide Raumgruppen  $P1$  und  $P\bar{1}$  in Betracht gezogen. Die statistische Verteilung der normalisierten Strukturfaktoren (Fig. 1a), wie auch der  $N(z)$ -Test (Fig. 1b), der mit getrennten Skalierungsfaktoren für die einzelnen Paritätsgruppen berechnet wurde, sprechen nicht gegen die Annahme der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . So wurden zunächst mit den Atomparametern von Petrunina *et al.* (1971) LSQ-Verfeinerungen sowohl in  $P1$  als auch in  $P\bar{1}$  mit isotropen Temperaturfaktoren durchgeführt. Dazu wurden 3827 unabhängige Reflexe mit  $|F_o| > 3\sigma(F_o)$ , wobei  $\sigma$  der Fehler aufgrund der Zählstatistik ist (Stout & Jensen, 1968), verwendet. Die Verfeinerungen konvergierten in der Raumgruppe  $P1$  bei einem bewichteten  $R$ -Wert von  $R_w = 0,040$  mit  $w = 1/\sigma^2$ , in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  bei  $R_w = 0,043$ . Obgleich nach einem Signifikanztest nach Hamilton (1965) dieses  $R$ -Wert-Verhältnis  $\mathcal{R} = 0,043/0,040$  mit über 99,5% iger Wahrscheinlichkeit für die Raumgruppe  $P1$  spricht, zeigen die in diesem Verfeinerungsstadium berechneten Atomabstände in  $P\bar{1}$  sinnvollere Ergebnisse als in  $P1$ . So lagen die terminalen Si—O-Abstände in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  zwischen 1,566 und 1,601 Å, während sie in  $P1$  zwischen 1,522 und 1,634 Å schwankten. Aus diesem Grunde wurden die weiteren Verfeinerungen und Berechnungen in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  vorgenommen. In der drei-dimensionalen Differenzsynthese wurde der höchste Peak dem noch fehlenden Wasserstoffatom zugeordnet. Anschliessende Verfeinerungen mit Atomformfaktoren für die neutralen Atome aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1974)

und anisotropen Temperaturfaktoren (ausser von H) konvergierten bei  $R = 0,050$  (unbewichtet) und  $R_w = 0,033$ .\* Die verfeinerten Lageparameter und anisotropen Temperaturkoeffizienten sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die daraus berechneten Abstände und Winkel sind aus Tabelle 2 und Tabelle 3 zu ersehen. Die Verfeinerungen mit allen 5088 Reflexen ( $|F_o| < 3\sigma$  wurde mit 0 eingesetzt) endeten bei den  $R$ -Werten  $R = 0,081$  und  $R_w = 0,036$ .

## Diskussion

Mit dieser Verfeinerung findet die Struktur des Tinaksits, wie sie von Petrunina *et al.* (1971) beschrieben wurde ihre Bestätigung, jedoch sind die  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder weniger verzerrt als dort angegeben. So verkleinert sich der Schwankungsbereich der Si—O-Abstände von 1,52–1,76 Å auf 1,566–1,657 Å. Die Tetraeder sind zu einer hybriden Dreierdoppelkette verknüpft (Fig. 2), wobei sowohl sekundäre, über zwei Ecken verknüpfte, wie auch tertiäre, über drei Ecken

\* Die Liste der Strukturparameter ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34882: 24 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

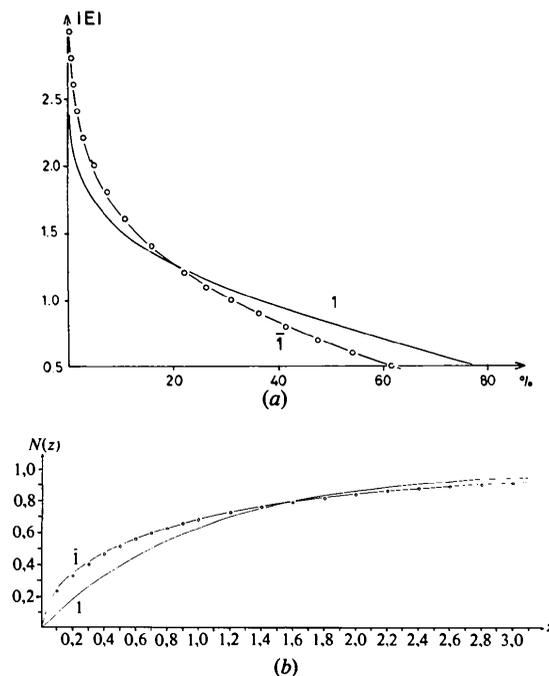


Fig. 1. (a) Verteilung der normalisierten Strukturfaktoren von Tinaksit (O). Eingezeichnet sind die theoretischen Kurven für zentrosymmetrische ( $\bar{1}$ ) und azentrische (1) Strukturen. (b)  $N(z)$ -Test mit den dreidimensionalen Intensitätsdaten des Tinaksits (O). Eingezeichnet sind die theoretischen Kurven für zentrosymmetrische ( $\bar{1}$ ) und azentrische (1) Strukturen.

Tabelle 1. *Atomkoordinaten und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für Tinaksit ( $\times 10^4$ ), in Klammern Standardabweichungen*

Für die anisotropen Temperaturfaktoren gilt:  $T = \exp[-(h^2 \beta_{11} + k^2 \beta_{22} + l^2 \beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$ .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Ti	131 (1)	8992 (1)	8971 (1)	12 (1)	9 (0)	26 (1)	0 (0)	6 (1)	-1 (1)
Na	222 (2)	8896 (2)	3888 (2)	24 (2)	21 (1)	66 (4)	7 (1)	8 (2)	3 (2)
Ca(1)	1210 (1)	5932 (1)	9114 (1)	12 (1)	12 (1)	32 (2)	1 (0)	5 (1)	1 (1)
Ca(2)	1240 (1)	5796 (1)	4092 (1)	10 (1)	11 (1)	22 (2)	0 (0)	4 (1)	-2 (1)
K(1)	6563 (1)	8991 (1)	7771 (2)	64 (1)	45 (1)	204 (4)	-14 (1)	20 (2)	-25 (1)
K(2)	5522 (1)	6495 (1)	2713 (1)	29 (1)	29 (1)	64 (2)	2 (1)	9 (1)	-2 (1)
Si(1)	1297 (1)	3087 (1)	8737 (2)	13 (1)	11 (1)	22 (2)	2 (1)	5 (1)	-3 (1)
Si(2)	1286 (1)	3010 (1)	4257 (2)	13 (1)	13 (1)	20 (2)	1 (1)	5 (1)	1 (1)
Si(3)	3155 (1)	4164 (1)	1982 (2)	9 (1)	12 (1)	31 (2)	1 (1)	5 (1)	-2 (1)
Si(4)	6828 (1)	1819 (1)	35 (2)	15 (1)	15 (1)	27 (2)	3 (1)	5 (1)	-2 (1)
Si(5)	6889 (1)	1884 (1)	5690 (2)	17 (1)	15 (1)	30 (2)	4 (1)	8 (1)	1 (1)
Si(6)	6027 (1)	3515 (1)	2680 (2)	10 (1)	14 (1)	32 (2)	2 (1)	5 (1)	0 (1)
Si(7)	7235 (1)	105 (1)	2807 (2)	16 (1)	12 (1)	33 (2)	2 (1)	6 (1)	-1 (1)
O(1)	2748 (3)	3454 (2)	9972 (4)	15 (3)	23 (2)	50 (6)	-2 (2)	0 (3)	-10 (3)
O(2)	800 (3)	1936 (2)	9485 (4)	27 (3)	13 (2)	74 (6)	-1 (2)	18 (4)	10 (3)
O(3)	336 (3)	4068 (2)	8726 (4)	20 (3)	12 (2)	48 (6)	7 (2)	9 (3)	-2 (3)
O(4)	1638 (3)	2835 (2)	6578 (4)	28 (3)	23 (2)	30 (6)	5 (2)	14 (3)	-1 (3)
O(5)	810 (3)	1823 (2)	3344 (4)	28 (3)	17 (2)	61 (6)	0 (2)	3 (3)	-10 (3)
O(6)	307 (3)	3982 (2)	3799 (4)	20 (3)	17 (2)	52 (6)	3 (2)	7 (3)	-1 (3)
O(7)	2725 (3)	3393 (2)	3681 (4)	14 (3)	24 (2)	50 (6)	0 (2)	9 (3)	12 (3)
O(8)	2579 (3)	5342 (2)	1902 (4)	21 (3)	15 (2)	55 (6)	4 (2)	6 (3)	0 (3)
O(9)	4753 (3)	4260 (2)	2394 (4)	10 (3)	16 (2)	50 (6)	4 (2)	4 (3)	-5 (3)
O(10)	5936 (3)	2767 (2)	706 (4)	24 (3)	27 (2)	51 (6)	10 (2)	4 (3)	-10 (3)
O(11)	6429 (3)	652 (2)	890 (4)	19 (3)	23 (2)	54 (6)	-2 (2)	-2 (3)	5 (3)
O(12)	8345 (3)	2143 (2)	588 (4)	17 (3)	15 (2)	60 (6)	3 (2)	7 (3)	0 (3)
O(13)	6316 (3)	1705 (2)	7675 (4)	24 (3)	26 (2)	29 (6)	4 (2)	8 (3)	-2 (3)
O(14)	8314 (3)	2412 (3)	5927 (4)	19 (3)	27 (2)	69 (7)	3 (2)	7 (3)	8 (3)
O(15)	6737 (3)	649 (2)	4671 (4)	36 (3)	20 (2)	60 (6)	4 (2)	28 (4)	-5 (3)
O(16)	5827 (3)	2654 (2)	4391 (4)	20 (3)	20 (2)	53 (6)	6 (2)	4 (3)	12 (3)
O(17)	7321 (3)	4279 (2)	3079 (4)	15 (3)	19 (2)	53 (6)	1 (2)	7 (3)	0 (3)
O(18)	6706 (3)	8827 (3)	2731 (5)	27 (3)	13 (2)	149 (8)	2 (2)	8 (4)	-3 (3)
O(19)	8779 (3)	265 (2)	2889 (4)	13 (3)	23 (2)	41 (6)	1 (2)	9 (3)	4 (3)
O(20)	9005 (3)	120 (2)	8803 (4)	15 (3)	14 (2)	39 (6)	5 (2)	-1 (3)	-2 (3)
				<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )					
H	2822 (55)	1583 (47)	7081 (83)	1,0 (1,8)					

verknüpfte [SiO<sub>4</sub>]-Tetraeder vorkommen. Der mittlere Si—O-Abstand der einzelnen Tetraeder liegt zwischen 1,621 und 1,623 Å und schwankt damit nur um 0,1% um den Mittelwert aller Si—O-Abstände der Struktur von 1,622 Å. Die Abstände der Siliciumatome zu den terminalen Sauerstoffatomen sind bei einem Mittelwert von 1,588 Å deutlich kürzer als die Abstände zu den Brückensauerstoffatomen ( $\langle \text{Si—O}_{\text{Br}} \rangle = 1,638 \text{ Å}$ ), was auf den höheren  $\pi$ -Bindungscharakter bei den terminalen Silicium—Sauerstoffbindungen hinweist. Bei den einzelnen Tetraedern nehmen die terminalen Abstände jedoch grössere oder kleinere Werte an, je nachdem es sich um sekundäre oder tertiäre Tetraeder handelt. Ausnahmen bilden die Sauerstofftetraeder um Si(4) und Si(7). Der Abstand Si(7)—O(18) ist mit 1,620 Å für einen terminalen sehr gross. Auffallend ist ausserdem der stark anisotrope Temperaturfaktor dieses Sauerstoffatoms O(18), an das das Wasserstoffatom gebunden ist. Der aus den verfeinerten Lage-

parametern des Wasserstoffatoms berechnete Abstand O(18)—H liegt mit  $0,72 \pm 0,06 \text{ Å}$  an der unteren Grenze der röntgenographisch bestimmten Abstände bei Wasserstoffbrückenbindungen (Vinogradov & Linnell, 1971). Dies wäre zusammen mit den Abständen O(18)···O(4) = 2,716 (5) Å und O(4)···H = 2,00 (6) Å mit einer schwachen Wasserstoffbrückenbindung zwischen O(18) einer Silikatdoppelkette und O(4) einer benachbarten vereinbar. Die Tatsache, dass O(4) durch Bindung an zwei Si-Atome mit normalen Si—O<sub>Br</sub>-Abständen von 1,640 (3) und 1,646 (3) Å praktisch abgesättigt ist, spricht ebenfalls dafür, dass eine solche Wasserstoffbrücke nur schwach sein könnte. Die O—Si—O-Winkel mit dem Mittelwert von 109,4° variieren zwischen 102,4 (2) und 117,2 (2)°. Die Si—O—Si-Winkel liegen zwischen 125,7 (2) und 148,2 (2)°, haben also bei einem verhältnismässig niedrigen Mittelwert von 135,3° einen grossen Schwankungsbereich. Wie in den Amphibolen (unver-

Tabelle 2. Bindungslängen (Å) und Valenzwinkel (°) in den Tetraederketten von Tinaksit (mittlerer Fehler in der letzten Stelle nach dem Komma in Klammern)

Si(1)—O(1)	1,652 (3)	Si(5)—O(13)	1,622 (3)
Si(1)—O(2)	1,596 (3)	Si(5)—O(14)	1,566 (3)
Si(1)—O(3)	1,591 (3)	Si(5)—O(15)	1,645 (3)
Si(1)—O(4)	1,646 (3)	Si(5)—O(16)	1,654 (3)
⟨Si(1)—O⟩	1,621	⟨Si(5)—O⟩	1,622
Si(2)—O(4)	1,640 (3)	Si(6)—O(16)	1,643 (3)
Si(2)—O(5)	1,595 (3)	Si(6)—O(17)	1,579 (3)
Si(2)—O(6)	1,599 (3)	Si(6)—O(9)	1,627 (3)
Si(2)—O(7)	1,657 (3)	Si(6)—O(10)	1,640 (3)
⟨Si(2)—O⟩	1,623	⟨Si(6)—O⟩	1,622
Si(3)—O(7)	1,639 (3)	Si(7)—O(18)	1,620 (3)
Si(3)—O(8)	1,578 (3)	Si(7)—O(19)	1,596 (3)
Si(3)—O(9)	1,635 (3)	Si(7)—O(11)	1,641 (3)
Si(3)—O(1)	1,635 (3)	Si(7)—O(15)	1,631 (3)
⟨Si(3)—O⟩	1,622	⟨Si(7)—O⟩	1,622
Si(4)—O(10)	1,644 (3)		
Si(4)—O(11)	1,635 (3)		
Si(4)—O(12)	1,593 (3)		
Si(4)—O(13)	1,620 (3)		
⟨Si(4)—O⟩	1,623		
O(1)—O(2)	2,648 (4)	O(13)—O(14)	2,692 (5)
O(1)—O(3)	2,663 (5)	O(13)—O(15)	2,570 (4)
O(1)—O(4)	2,570 (4)	O(13)—O(16)	2,594 (4)
O(2)—O(3)	2,707 (5)	O(14)—O(15)	2,683 (4)
O(2)—O(4)	2,591 (5)	O(14)—O(16)	2,666 (5)
O(3)—O(4)	2,675 (5)	O(15)—O(16)	2,657 (5)
⟨O—O⟩	2,642	⟨O—O⟩	2,645
O(4)—O(5)	2,578 (4)	O(9)—O(16)	2,615 (4)
O(4)—O(6)	2,666 (4)	O(9)—O(17)	2,630 (4)
O(4)—O(7)	2,574 (5)	O(9)—O(10)	2,616 (5)
O(5)—O(6)	2,727 (5)	O(16)—O(17)	2,718 (4)
O(5)—O(7)	2,669 (4)	O(16)—O(10)	2,627 (4)
O(6)—O(7)	2,656 (4)	O(17)—O(10)	2,669 (4)
⟨O—O⟩	2,645	⟨O—O⟩	2,646
O(7)—O(9)	2,607 (5)	O(15)—O(19)	2,688 (5)
O(7)—O(1)	2,623 (4)	O(15)—O(11)	2,637 (4)
O(7)—O(8)	2,700 (4)	O(15)—O(18)	2,583 (5)
O(9)—O(1)	2,612 (4)	O(19)—O(11)	2,681 (5)
O(9)—O(8)	2,644 (4)	O(19)—O(18)	2,693 (5)
O(1)—O(8)	2,679 (4)	O(11)—O(18)	2,595 (5)
⟨O—O⟩	2,644	⟨O—O⟩	2,646
O(10)—O(11)	2,649 (5)		
O(10)—O(12)	2,661 (5)		
O(10)—O(13)	2,576 (4)		
O(11)—O(12)	2,663 (4)		
O(11)—O(13)	2,613 (4)		
O(12)—O(13)	2,722 (5)		
⟨O—O⟩	2,647		

zweigige Zweierdoppelketten) weisen beim Tinaksit (hybride Dreierdoppelketten) die freien Tetraederpitzen zur gleichen Seite der Doppelkette, während sie in Xonotlit,  $\text{Ca}_6(\text{OH})_2[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ , (Mamedov & Belov, 1956) und Inesit,  $\text{Ca}_2\text{Mn}_7(\text{OH})_2[\text{Si}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , (Wan & Ghose, 1978) (unverzweigte Dreier- bzw. Fünferdoppelketten) nach beiden Seiten der Doppelketten weisen.

Tabelle 2 (Fort.)

O(1)—Si(1)—O(2)	109,2 (2)	O(13)—Si(5)—O(14)	115,2 (2)
O(1)—Si(1)—O(3)	110,4 (2)	O(13)—Si(5)—O(15)	103,7 (2)
O(1)—Si(1)—O(4)	102,4 (2)	O(13)—Si(5)—O(16)	104,7 (2)
O(2)—Si(1)—O(3)	116,3 (2)	O(14)—Si(5)—O(15)	113,3 (2)
O(2)—Si(1)—O(4)	106,1 (2)	O(14)—Si(5)—O(16)	111,7 (2)
O(3)—Si(1)—O(4)	111,4 (2)	O(15)—Si(5)—O(16)	107,3 (2)
⟨O—Si(1)—O⟩	109,3	⟨O—Si(5)—O⟩	109,3
O(4)—Si(2)—O(5)	105,6 (2)	O(9)—Si(6)—O(10)	106,4 (2)
O(4)—Si(2)—O(6)	110,7 (2)	O(9)—Si(6)—O(16)	106,2 (2)
O(4)—Si(2)—O(7)	102,7 (2)	O(9)—Si(6)—O(17)	110,2 (2)
O(5)—Si(2)—O(6)	117,2 (2)	O(10)—Si(6)—O(16)	106,3 (2)
O(5)—Si(2)—O(7)	110,3 (2)	O(10)—Si(6)—O(17)	112,0 (2)
O(6)—Si(2)—O(7)	109,3 (2)	O(16)—Si(6)—O(17)	115,0 (2)
⟨O—Si(2)—O⟩	109,3	⟨O—Si(6)—O⟩	109,4
O(7)—Si(3)—O(1)	106,6 (2)	O(11)—Si(7)—O(15)	107,4 (2)
O(8)—Si(3)—O(1)	113,0 (2)	O(11)—Si(7)—O(18)	105,4 (2)
O(8)—Si(3)—O(7)	114,2 (2)	O(11)—Si(7)—O(19)	111,8 (2)
O(9)—Si(3)—O(1)	106,0 (2)	O(15)—Si(7)—O(18)	105,2 (2)
O(9)—Si(3)—O(8)	110,8 (2)	O(15)—Si(7)—O(19)	112,8 (2)
O(9)—Si(3)—O(7)	105,6 (2)	O(18)—Si(7)—O(19)	113,7 (2)
⟨O—Si(3)—O⟩	109,4	⟨O—Si(7)—O⟩	109,4
O(10)—Si(4)—O(11)	107,8 (2)	Si(1)—O(1)—Si(3)	130,8 (2)
O(10)—Si(4)—O(12)	110,6 (2)	Si(1)—O(4)—Si(2)	148,2 (2)
O(10)—Si(4)—O(13)	104,3 (2)	Si(2)—O(7)—Si(3)	132,8 (2)
O(11)—Si(4)—O(12)	111,1 (2)	Si(3)—O(9)—Si(6)	142,1 (2)
O(11)—Si(4)—O(13)	106,8 (2)	Si(6)—O(10)—Si(4)	134,6 (2)
O(12)—Si(4)—O(13)	115,8 (2)	Si(6)—O(16)—Si(5)	130,3 (2)
⟨O—Si(4)—O⟩	109,4	Si(5)—O(15)—Si(7)	134,5 (2)
		Si(5)—O(13)—Si(4)	138,4 (2)
		Si(4)—O(11) Si(7)	125,7 (2)
		⟨Si—O—Si⟩	135,3

Tabelle 3. Kation—Sauerstoff-Abstände (Å) im Tinaksit

Ti—O(20)	1,837 (3)	Na—O(14)	2,243 (4)
Ti—O(2)	1,915 (4)	Na—O(19)	2,335 (4)
Ti—O(20)	1,959 (3)	Na—O(20)	2,486 (4)
Ti—O(5)	1,987 (3)	Na—O(19)	2,522 (4)
Ti—O(19)	2,058 (3)	Na—O(5)	2,523 (4)
Ti—O(12)	2,138 (3)	Na—O(2)	2,613 (4)
⟨Ti—O⟩	1,982	Na—O(4)	2,766 (4)
		⟨Na—O⟩	2,497
Ca(1)—O(17)	2,361 (4)	Ca(2)—O(14)	2,207 (4)
Ca(1)—O(12)	2,365 (4)	Ca(2)—O(17)	2,299 (4)
Ca(1)—O(8)	2,378 (4)	Ca(2)—O(8)	2,316 (4)
Ca(1)—O(3)	2,384 (4)	Ca(2)—O(6)	2,359 (4)
Ca(1)—O(6)	2,387 (4)	Ca(2)—O(3)	2,376 (4)
Ca(1)—O(3)	2,396 (4)	Ca(2)—O(6)	2,380 (4)
⟨Ca(1)—O⟩	2,378	⟨Ca(2)—O⟩	2,323
K(1)—O(20)	2,808 (4)	K(2)—O(9)	2,792 (4)
K(1)—O(11)	2,989 (4)	K(2)—O(1)	2,812 (4)
K(1)—O(15)	3,020 (4)	K(2)—O(10)	2,819 (4)
K(1)—O(5)	3,156 (4)	K(2)—O(16)	2,864 (4)
K(1)—O(7)	3,219 (4)	K(2)—O(7)	2,878 (4)
K(1)—O(16)	3,270 (4)	K(2)—O(13)	2,960 (4)
K(1)—O(13)	3,325 (4)	K(2)—O(4)	2,980 (4)
K(1)—O(2)	3,343 (4)	K(2)—O(18)	3,036 (4)
K(1)—O(11)	3,432 (4)	K(2)—O(8)	3,259 (4)
K(1)—O(18)	3,490 (4)	K(2)—O(17)	3,344 (4)

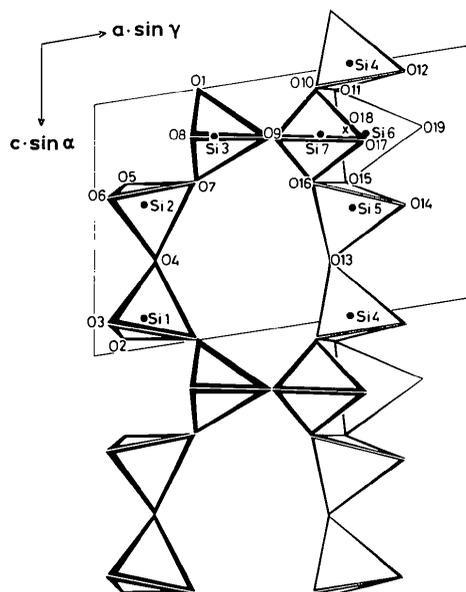


Fig. 2. Projektion einer hybriden Dreierdoppelkette im Tinaksit.

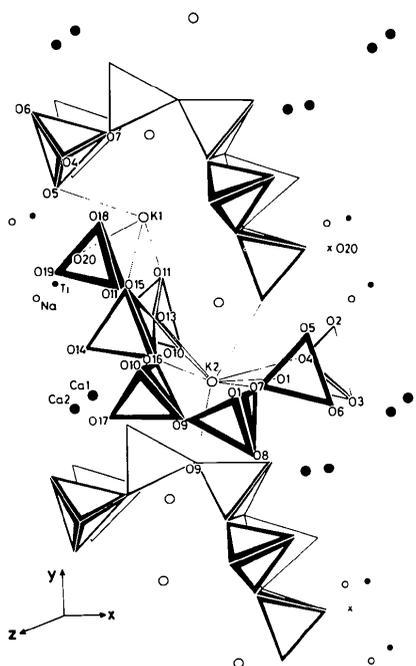


Fig. 3. Darstellung der Struktur des Tinaksits. Eingezeichnet sind die Kalium-Sauerstoffbindungen deren Bindungslängen  $< 3,2$  Å sind.

Die Verknüpfung der Kationenpolyeder wurde bereits von Petrunina *et al.* (1971) beschrieben. Auffallend ist bei dem stark verzerrten  $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder der verhältnismässig kurze Ti-O-Abstand von 1,837 Å. Er tritt bei dem Sauerstoffatom auf, das die  $[\text{TiO}_6]$ - und  $[\text{NaO}_4]$ -Polyeder verknüpft und nicht an

ein Si-Atom gebunden ist. Ähnliches ist jedoch aus der Literatur bekannt und z.B. von Tordjam, Masse & Guitel (1974) bei der Struktur des  $\text{KTiO}_3$  beschrieben. Die beiden Kaliumatome K(1) und K(2) liegen in relativ weiten Kanälen, die von je zwei ineinandergreifenden Silikatdoppelketten gebildet werden (Fig. 3). Die von 2,808 (4) und 2,792 (3) Å nahezu gleichmässig ansteigenden K-O-Abstände deuten darauf hin, dass die  $\text{K}^+$ -Ionen keine wohldefinierten Koordinationspolyeder bilden, sondern etwas zu klein sind, um die weiten Kanäle auszufüllen, so dass die Festlegung der Grenze, bis zu der ein Sauerstoffatom noch dem Koordinationspolyeder zugerechnet werden soll, einer gewissen Willkür unterliegt. In Einklang damit spricht auch der bei anisotroper Verfeinerung in P1 hohe Temperaturfaktor der im Gegensatz zu den K(2)-Ionen stark einseitig gebundenen K(1)-Ionen dafür, dass diese K(1)-Ionen auf mehrere nahe beieinander liegende Positionen im Innern der Kanäle verteilt sind. Da bei isotroper Verfeinerung in P1 der Temperaturfaktor der entsprechenden Kaliumionen ebenfalls sehr gross ist, sind diese Ionen offenbar nicht geordnet entsprechend P1 sondern statistisch verteilt.

Die Berechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Kiel durchgeführt. Herrn Professor F. Liebau und Herrn Professor H. Küppers danke ich für Anregungen und Diskussionen, Herrn Dr K.-F. Hesse für die Messung der Röntgenbeugungsintensitäten und Frau S. Melzer für die Durchführung der technischen Arbeiten.

#### Literatur

- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 180–182.  
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–511.  
 HORNSTRA, J. & VOSSERS, H. (1973). *Philips Tech. Rundsch.* **33**(3), 65–78.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV, S.72. Birmingham: Kynoch Press.  
 KUZ'MIN, E. A., PETRUNINA, A. A., ILYUKHIN, V. V. & BELOV, N. V. (1973). *Sov. Phys. Dokl.* **17**, 1043–1045.  
 LIEBAU, F. (1978). *Am. Mineral.* **63**, 918–923.  
 MAMEDOV, K. S. & BELOV, N. V. (1956). *Zap. Vses. Mineral. Ova*, **85**, 13.  
 PETRUNINA, A. A., ILYUKHIN, V. V. & BELOV, N. V. (1971). *Sov. Phys. Dokl.* **16**, 338–340.  
 ROGOV, YU. G., ROGOVA, V. P., VORONOV, A. A. & MOLEVA, V. A. (1965). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **162**, 658–661.  
 STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*, S. 457. New York: Macmillan.  
 TORDJAM, I., MASSE, R. & GUITEL, J. C. (1974). *Z. Kristallogr.* **139**, 103–115.  
 VINOGRADOV, S. N. & LINNELL, R. H. (1971). *Hydrogen Bonding*, S. 176. New York: Van Nostrand-Reinhold.  
 WAN, CH. & GHOSE, S. (1978). *Am. Mineral.* **63**, 563–571.