

Table 2. Selected geometric parameters (Å, °)

SiA—O1A ⁱ	1.643 (2)	O2B···O3B ⁱⁱⁱ	2.635 (3)
SiA—O2A	1.589 (2)	O2B···O3B	2.576 (3)
SiA—O3A	1.628 (2)	O3B ⁱⁱⁱ ···O3B	2.646 (3)
SiA—O3A ⁱⁱ	1.623 (2)	O1A ^v ···O1A ^{iv}	2.983 (3)
SiB—O1B	1.645 (2)	O1A ^v ···O2A	2.857 (3)
SiB—O2B	1.592 (2)	O1A ^v ···O1B	2.607 (3)
SiB—O3B ⁱⁱⁱ	1.621 (3)	O1A ^v ···O2B ^{vii}	2.713 (3)
SiB—O3B	1.626 (2)	O1A ^{iv} ···O2A	2.757 (3)
Ga—O1A ^{iv}	2.086 (2)	O1A ^{iv} ···O1B	2.770 (3)
Ga—O1A ^v	1.980 (2)	O1A ^{iv} ···O1B ^{vi}	2.607 (3)
Ga—O1B	2.089 (2)	O2A···O1B ^{vi}	2.739 (3)
Ga—O1B ^{vi}	1.985 (2)	O2A···O2B ^{vii}	2.927 (3)
Ga—O2A	1.893 (2)	O1B···O1B ^{vi}	2.992 (3)
Ga—O2B ^{vii}	1.900 (2)	O1B···O2B ^{vii}	2.793 (3)
O1A ⁱ ···O2A	2.723 (3)	O1B ^{vi} ···O2B ^{vii}	2.900 (3)
O1A ⁱ ···O3A	2.655 (3)	Li—O1A ^{vii}	2.066 (8)
O1A ⁱ ···O3A ⁱⁱ	2.645 (3)	Li—O1B ^{viii}	2.074 (8)
O2A···O3A	2.540 (3)	Li—O2A ⁱⁱ	2.162 (6)
O2A···O3A ⁱⁱ	2.670 (3)	Li—O2B ^{ix}	2.138 (6)
O3A···O3A ⁱⁱ	2.634 (3)	Li—O3A ⁱⁱ	2.341 (7)
O1B···O2B	2.740 (3)	Li—O3B ^{xiii}	2.928 (9)
O1B···O3B ⁱⁱⁱ	2.631 (3)	Li—O3B ^{ix}	2.679 (7)
O1B···O3B	2.647 (2)		
O1A ⁱ —SiA—O2A	114.8 (1)	Ga—O1B—Ga ⁱⁱⁱ	100.2 (1)
O1A ⁱ —SiA—O3A	108.5 (1)	O1A ^v —Ga—O1A ^{iv}	94.4 (1)
O1A ⁱ —SiA—O3A ⁱⁱ	108.2 (1)	O1A ^v —Ga—O2A	95.0 (1)
O2A—SiA—O3A	104.3 (1)	O1A ^v —Ga—O1B	79.6 (1)
O2A—SiA—O3A ⁱⁱ	112.5 (1)	O1A ^v —Ga—O1B ^{vi}	172.1 (1)
O3A—SiA—O3A ⁱⁱ	108.2 (1)	O1A ^v —Ga—O2B ^{vii}	88.7 (1)
O1B—SiB—O2B	115.7 (1)	O1A ^{iv} —Ga—O2A	87.6 (1)
O1B—SiB—O3B ⁱⁱⁱ	107.3 (1)	O1A ^{iv} —Ga—O1B	83.1 (1)
O1B—SiB—O3B	108.0 (1)	O1A ^{iv} —Ga—O1B ^{vi}	79.6 (1)
O2B—SiB—O3B ⁱⁱⁱ	110.2 (1)	O1A ^{iv} —Ga—O2B ^{vii}	170.7 (1)
O2B—SiB—O3B	106.3 (1)	O2A—Ga—O1B	168.9 (1)
O3B ⁱⁱⁱ —SiB—O3B	109.1 (1)	O2A—Ga—O1B ^{vi}	89.9 (1)
SiA—O3A—SiA ^x	139.8 (1)	O2A—Ga—O2B ^{vii}	101.0 (1)
O3A···O3A ⁱⁱ ···O3A ⁱⁱ	170.8 (1)	O1B—Ga—O1B ^{vi}	94.5 (1)
Ga—O1A ^{iv} —Ga ⁱⁱⁱ	100.5 (1)	O1B—Ga—O2B ^{vii}	88.8 (1)
SiB—O3B ⁱⁱⁱ —SiB ⁱⁱⁱ	139.9 (2)	O1B ^{vi} —Ga—O2B ^{vii}	96.5 (1)
O3B ⁱⁱⁱ ···O3B···O3B ^{vi}	165.7 (1)		

Symmetry codes: (i) $x - 1, y, z$; (ii) $x, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$; (iii) $x, \frac{3}{2} - y, z - \frac{1}{2}$; (iv) $1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (v) $1 - x, 1 - y, -z$; (vi) $x, \frac{3}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; (vii) $1 - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$; (viii) $x, y - 1, z$; (ix) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (x) $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; (xi) $x, y, z - 1$.

The structure was solved by direct methods with *MULTAN11/82* (Main *et al.*, 1982). All calculations were performed with the *SDP* program system (B. A. Frenz & Associates Inc., 1985).

Lists of structure factors and anisotropic displacement parameters have been deposited with the IUCr (Reference: OH1080). Copies may be obtained through The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

References

- B. A. Frenz & Associates Inc. (1985). *SDP Structure Determination Package*, 4th ed. College Station, Texas, USA.
- Behruzi, M., Hahn, T., Prewitt, C. T. & Baldwin, K. (1984). *Acta Cryst.* **A40**, C-247.
- Main, P., Fiske, S. J., Hull, S. E., Lessinger, L., Germain, G., Declercq, J.-P. & Woolfson, M. M. (1982). *MULTAN11/82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- Morimoto, N. & Guven, N. (1970). *Am. Mineral.* **55**, 1195–1209.
- Ohashi, H., Osawa, T. & Sato, A. (1989). *J. Mineral. Petrol. Econ. Geol.* **84**, 70–73.

Ohashi, H., Osawa, T., Sato, A. & Onoda, Y. (1995). Private communication.

Sato, A., Osawa, T. & Ohashi, H. (1994). *Acta Cryst.* **C50**, 487–488.

Acta Cryst. (1995). **C51**, 1960–1962

TaOI₂: Eine zentrosymmetrische Variante der NbOI₂-Struktur

MICHAEL RUCK

Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH) Karlsruhe, Engesserstraße, D-76128 Karlsruhe, Germany

(Eingegangen am 16. Januar 1995; angenommen am 15. März 1995)

Abstract

The crystal structure of tantalum(IV) oxide diiodide was determined by single-crystal X-ray diffraction. TaOI₂ contains sheets of distorted TaO₂I₄ octahedra which share *trans* I–I edges and *trans* O corners (centrosymmetric MoOCl₂ type). The Ta atoms are displaced from the centres of the octahedra forming Ta···Ta pairs [3.100(2) Å]. The structure is closely related to the structure of NbOI₂, which was reported as the non-centrosymmetric NbOCl₂ type.

Kommentar

TaOI₂ kristallisiert im MoOCl₂-Typ (Schäfer & Schnering, 1964). Die Ta-Atome sind verzerrt oktaedrisch von je zwei *trans*-ständigen O-Atomen und vier I-Atomen in der Oktaederbasis umgeben. Über die I-Atome sind diese Oktaeder zu linearen Strängen verbunden. Die Verzerrung der Oktaeder resultiert aus dem paarweisen Zusammenrücken der Ta-Atome [$d(\text{Ta—Ta}) = 3,100(2) \text{ \AA}$], so daß genauer von Ketten aus *trans*-kantenverknüpften Ta₂O₄I₆-Doppeloktaedern gesprochen werden muß. Die gleichzeitige Eckenverknüpfung der Oktaeder über gemeinsame O-Atome führt zu Schichten, die zusammenfassend als $\frac{2}{\infty}[\text{Ta}_2\text{O}_4/2\text{I}_2\text{I}_4/2]$ formuliert werden können. Die Oberfläche einer solchen Schicht besteht aus einem leicht gewellten, angenähert quadratischen Netz von I-Atomen. Die Stapelung der Schichten entlang der kristallographischen *a*-Achse erfolgt in der Weise, daß die Iodatome der benachbarten Schicht über den Mittelpunkten dieser Quadrate liegen.

Der strukturelle Aufbau von TaOI₂ (Raumgruppe *C2/m*) lehnt sich eng die im NbOCl₂-Typ kristallisierenden Nioboxiddihalogenide (Schäfer & Schnering, 1964) an. In einer detaillierteren Arbeit über die Struktur von NbOI₂ (Rijnsdorp & Jellinek, 1978)

wird diese in der azentrischen Raumgruppe *C2* beschrieben. In Übereinstimmung mit TaO₂ weisen die Nioboxidihalogenide sowohl gleiches Bau- und Verknüpfungsprinzip der Schichten als auch die Bildung von Metallatmpaaren auf. Allerdings führt hier eine zusätzliche Auslenkung der Nb-Atome in Richtung der kristallographischen *b*-Achse zu ungleichen Nb—O-Abständen und somit zum Verlust der Spiegelebene.

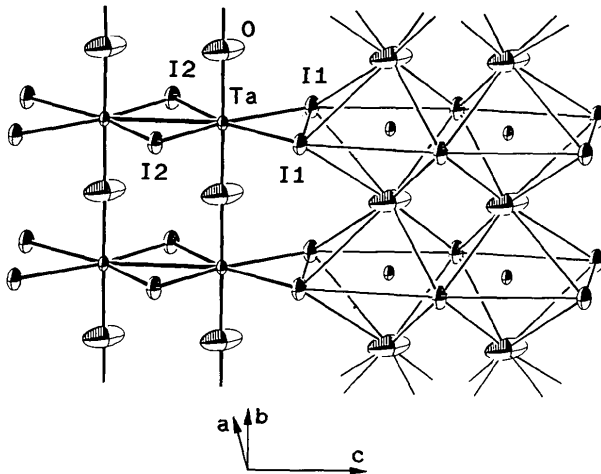


Fig. 1. Projektion eines Schichtpaketes aus der Struktur von TaO₂. Im linken Teil sind die chemischen Bindungen hervorgehoben, im rechten Teil die verzerrten Oktaeder um die Tantalatome. Die Ellipsoide umhüllen den Bereich, in dem das zugehörige Atom eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% besitzt.

Experimentelles

TaO₂ wurde als Nebenprodukt bei der Umsetzung von Bismut, Tantal und Iod in einer mit einem Alsinth-Tiegel versehenen, evakuierten Quarzglasampulle erhalten. Der Sauerstoff stammt vermutlich aus dem Tiegel- oder Ampullenmaterial. Die chemische Zusammensetzung wurde unabhängig von der Strukturanalyse durch EDAX-Untersuchungen bestätigt. Die stark verwachsenen, leicht spaltbaren, schwarzen Kristallnadeln von TaO₂ bildeten sich durch endothermen chemischen Transport im Temperaturgradienten von etwa 900 nach 850 K. Der Transportmechanismus ist bereits früher von Dittmer & Niemann (1985) sowie Schäfer, Gerken & Zylka (1986) untersucht worden.

Kristalldaten

TaO₂
M_r = 450,75
 monoklin
C2/m
a = 15,305 (4) Å
b = 3,8628 (4) Å
c = 7,467 (2) Å
 β = 105,34 (4)°
V = 425,7 (2) Å³
Z = 4
D_x = 7,033 Mg m⁻³

Mo Kα Strahlung
 λ = 0,71073 Å
 Gitterparameter: siehe Text
 μ = 40,1 mm⁻¹
T = 293 (1) K
 Nadel
 0,195 × 0,014 × 0,007 mm
 schwarz

Datensammlung

Automatisches Vierkreisdiffraktometer AED-2 (Stoe Siemens)
 ω Abtastung
 Absorptionskorrektur: analytisch
T_{min} = 0,59, *T_{max}* = 0,74
 1410 gemessene Reflexe
 435 unabhängige Reflexe
 299 beobachtete Reflexe [*I* > 2σ(*I*)]

R_{int} = 0,1500
 θ_{max} = 24,97°
h = -18 → 18
k = -4 → 4
l = -8 → 8
 3 Kontrollreflexe
 Häufigkeit: 180 min
 Intensitätsschwankung: 0,2%

Verfeinerung

Verfeinerung auf *F*²
R(*F*) = 0,0467
wR(*F*²) = 0,0539
S = 1,079
 435 Reflexe
 26 Parameter
w = 1/σ²(*F*_o²)
 (Δ/σ)_{max} < 0,001
 Δρ_{max} = 2,32 e Å⁻³
 Δρ_{min} = -3,13 e Å⁻³

Extinktionskorrektur: SHELXL93 (Sheldrick, 1993)
 Extinktionskoeffizient: 0,00060 (8)
 Atomformfaktoren aus International Tables for X-ray Crystallography (1992, Bd. C, Tabelle 4.2.6.8 und 6.1.1.4)

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Verschiebungsparemeter (Å²)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{äq}</i>
Ta	0,00031 (9)	0	0,2926 (2)	0,0077 (4)
I1	0,12782 (13)	0	0,0678 (3)	0,0116 (5)
I2	0,15473 (13)	0	0,5857 (2)	0,0110 (5)
O	0,4977 (15)	0	0,293 (4)	0,029 (6)

Tabelle 2. Geometrische Parameter (Å, °)

Ta—O ⁱ	1,9318 (5)	Ta—I ⁱⁱⁱ	2,880 (3)
Ta—I ⁱⁱ	2,756 (2)	Ta—I ⁱ	2,891 (3)
Ta—I ²	2,764 (3)	Ta—Ta ⁱⁱ	3,100 (2)
O ⁱ —Ta—O ^{iv}	177,6 (12)	I ⁱⁱ —Ta—I ⁱⁱⁱ	82,84 (7)
I ⁱⁱⁱ —Ta—I ⁱ	81,66 (7)	Ta ⁱⁱⁱ —I ⁱ —Ta	98,34 (7)
I ⁱⁱ —Ta—I ²	111,67 (6)	Ta ⁱⁱ —I ² —Ta	68,33 (6)
I ² —Ta—I ⁱ	83,86 (6)	Ta ^v —O—Ta ^{vi}	177,6 (12)

Symmetriebezeichnungen: (i) *x* - ½, *y* - ½, *z*; (ii) -*x*, -*y*, 1 - *z*; (iii) -*x*, -*y*, -*z*; (iv) *x* - ½, ½ + *y*, *z*; (v) ½ + *x*, ½ + *y*, *z*; (vi) ½ + *x*, *y* - ½, *z*.

Die Gitterparameter wurden aus 21 indizierten Reflexen eines Guinier-Filmes (Cu Kα₁-Strahlung, Si-Standard) bestimmt. Die Kristallbeschreibung für die numerische Absorptionskorrektur mit dem Programm SHELX76 (Sheldrick, 1976) wurde mit Hilfe des Programms HABITUS (Herrendorf, 1992) anhand von neun geeigneten, ψ-abgetasteten Reflexen optimiert. Der hohe *R_{int}*-Wert ergibt sich durch die hohe Absorption und schwache Streuung.

Datensammlung: DIF4 (Stoe & Cie, 1984). Gitterverfeinerung: GIVER (Krogmann, 1971). Datenreduktion: REDU5 (Adams, 1994). Lösung der Struktur mit Programm: SHELXS86 (Sheldrick, 1985). Verfeinerung der Struktur mit Programm: SHELXL93 (Sheldrick, 1993). Zeichenprogramm: ORTEPII (Johnson, 1976).

Herrn Dr R. Ramlau am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart danke ich freundlich für die EDAX-Untersuchungen.

Die Listen der Strukturparameter, anisotropen Verschiebungsparameter und vollständigen geometrischen Daten sind bei der IUCr (Aktenzeichen: JZ1041) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Literatur

- Adams, K. G. (1994). *REDU5*. Modifizierte Version des Programms *REDU4* zur Datenreduktion von Meßwerten des Vierkreisdiffraktometers AED-2 der Firmen Siemens (Karlsruhe) und Stoe (Darmstadt). Univ. Karlsruhe, Deutschland.
- Dittmer, G. & Niemann, U. (1985). *Philips J. Res.* **40**, 55–71.
- Herrendorf, W. (1992). *HABITUS*. Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur anhand geeigneter, ψ -abgetasteter Reflexe. Dissertation, Univ. Karlsruhe, Deutschland.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Bericht ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VSta.
- Krogmann, K. (1971). *GIVER*. Programm zur Verfeinerung von Gitterkonstanten. Univ. Karlsruhe, Deutschland.
- Rijnsdorp, J. & Jellinek, F. (1978). *J. Less-Common Met.* **61**, 79–81.
- Schäfer, H., Gerken, R. & Zylka, L. (1986). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **534**, 209–215.
- Schäfer, H. & Schnering, H. G. (1964). *Angew. Chem.* **76**, 833–868.
- Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for Crystal Structure Determination. Univ. Cambridge, England.
- Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86*. Program for the Solution of Crystal Structures. Univ. Göttingen, Deutschland.
- Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93*. Program for the Refinement of Crystal Structures. Univ. Göttingen, Deutschland.
- Stoe & Cie (1984). *DIF4*. Steuerprogramm-System für das automatische Vierkreisdiffraktometer AED-2 der Firmen Siemens (Karlsruhe) und Stoe (Darmstadt).

Acta Cryst. (1995). **C51**, 1962–1964

BaNaBO₃

JUN-MING TU AND DOUGLAS A. KESZLER*

Department of Chemistry and Center for Advanced Materials Research, Oregon State University, Gilbert Hall 153, Corvallis, Oregon 97331-4003, USA

(Received 1 March 1994; accepted 11 May 1995)

Abstract

Barium sodium orthoborate, BaNaBO₃, was prepared and its structure established by single-crystal X-ray methods. It crystallizes in the monoclinic system, space group *C2/m*. The structure is constructed from BO₃, NaO₆ and BaO₉ groups which are linked by shared edges, vertices and faces. The NaO₆ octahedra share triangular faces to form chains extending along the *c* axis.

Comment

During an investigation of phase equilibria in the BaO–Na₂O₃ system, we discovered three new phases: BaNaBO₃, BaNaB₅O₉ and BaNaB₉O₁₅ (Tu & Keszler 1995). We describe here the structure of BaNaBO₃. A drawing of the unit cell is given in Fig. 1. The structure contains a triangular BO₃ group, a BaO₉ polyhedron and two crystallographically distinct distorted NaO₆ octahedra. A distinguishing feature of the structure is the presence of one-dimensional chains of face-sharing NaO₆ octahedra extending along the *c* axis (Fig. 2). The stacking of these octahedra is consistent with a distorted *ABAB* packing of the O atoms. The octahedra

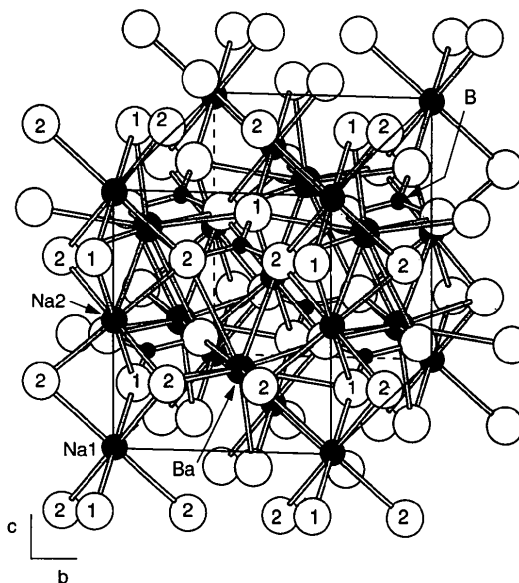


Fig. 1. Labelled drawing of the unit cell of BaNaBO₃. The largest circles represent O atoms.

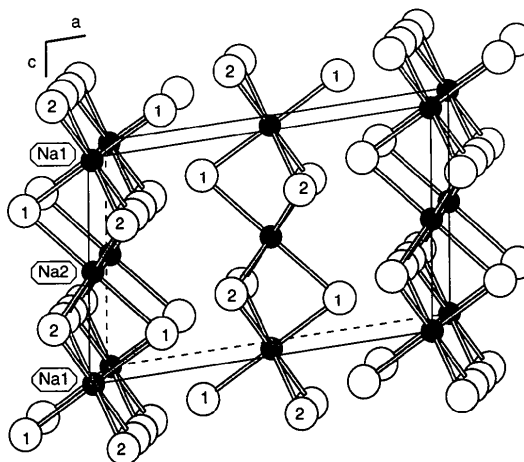


Fig. 2. View of chains of face-sharing NaO₆ octahedra. The largest circles represent O atoms.