

References

- Anderson, J. S. (1937). *Nature (London)*, **150**, 850.
 Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.
 Evans, H. T. Jr, Gatehouse, B. M. & Leverett, P. (1975). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 505–514.
 Ito, F., Ozeki, T., Ichida, H., Miyamae, H. & Sasaki, Y. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 946–947.
 Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
 La Ginestra, A. & Delli Quadri, A. (1966). *Atti Accad. Naz. Lincei Ser. VIII*, **41**, 521–526.
 Lee, H. Y., Park, K. M., Lee, U. & Ichida, H. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 1959–1961.
 Molecular Structure Corporation (1985, 1992). *TEXSAN. TEXRAY Structure Analysis Package*. MSC, 3200 Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, USA.
 Nagano, O., Lee, U., Ichida, H. & Sasaki, Y. (1990). *Bull. Korean Chem. Soc.* **11**, 15–19.
 Nolan, A. L., Burns, R. C. & Lawrance, G. A. (1996). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 2629–2636.
 Nomiya, K., Takahashi, T., Shirai, T. & Miwa, M. (1987). *Polyhedron*, **6**, 213–218.
 Ozawa, Y., Hayashi, Y. & Isobe, K. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 637–638.
 Perloff, A. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 2228–2239.
 Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
 Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.

Acta Cryst. (1997). **C53**, 9–11

$\text{Os}_3\text{Sn}_{15}\text{O}_{14}$, ein ternäres Oxid mit osmiumgefüllten Sn_6 -Oktaedern

TILO SÖHNEL UND WERNER REICHELT

Institut für Anorganische Chemie, TU Dresden, 01062
 Dresden, Mommsenstraße 6, Deutschland. E-mail:
 wr@cach05.chem.tu-dresden.de

(Eingegangen am 25. März 1996; angenommen am 15. Juli 1996)

Abstract

Triosmium pentadecatin tetradecaoxide, $\text{Os}_3\text{Sn}_{15}\text{O}_{14}$, is isostructural with $\text{Ru}_3\text{Sn}_{15}\text{O}_{14}$. It is a metal-rich stannate and contains osmium-centred tin octahedra. These OsSn_6 octahedra form triple chains in which the Sn atoms which link the octahedra have the oxidation state +1.

Kommentar

Vor kurzem berichteten wir über das erste sauerstoffarme ternäre Oxid im System Ru–Sn–O: $\text{Ru}_3\text{Sn}_{15}\text{O}_{14}$ (Reichelt *et al.*, 1995). Vergleichende Untersuchungen im System Os–Sn–O haben ergeben, daß eine Phase

mit analoger Zusammensetzung auch in diesem System existiert. Zentrales Motiv dieses metallreichen Oxides sind über Ecken verknüpfte OsSn_6 -Oktaeder, die entlang der kristallographischen *b*-Achse verlaufende Dreifachstränge ausbilden (Fig. 1). Die formale Zusammensetzung eines Stranges ist $(\text{Os}_3\text{Sn}_{14})_n$.

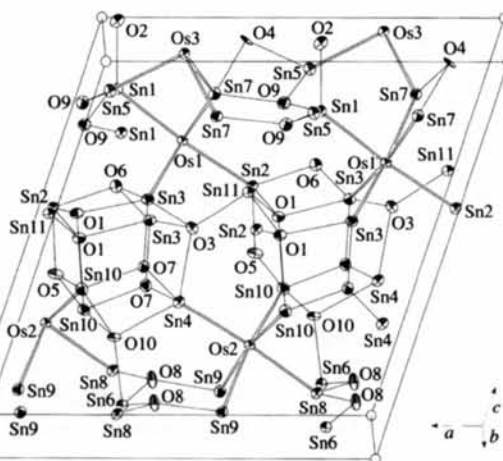


Fig. 1. ORTEPII-Darstellung (Johnson, 1976) des Inhaltes einer Elementarzelle.

Verbunden sind diese Stränge untereinander durch die Sauerstoffatome (Fig. 2). Die Bindungslängen in den Oktaedern betragen zwischen Os und Sn 2,531 (1) bis 2,632 (1) Å. Die Sn–Sn-Abstände betragen zwischen 3,333 (1) und 3,791 (1) Å. Aufgefüllt wird die Struktur durch ein weiteres Sn-Atom, das zum Verlust des Symmetriezentrums führt. Die durch ein Pseudoinversionszentrum erzeugte Position bleibt nach röntgenographischem Befund unbesetzt. Eine Verfeinerung in der Raumgruppe $C2/m$ mit einer Halbbesetzung dieser Position führt zu signifikant schlechteren *R*-Werten: $R_1 = 0,083$ $wR_2 = 0,212$. Die Abweichung

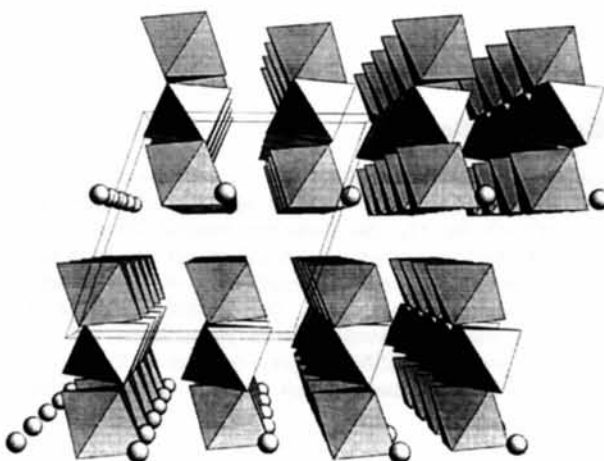


Fig. 2. Perspektivische Darstellung der $\text{Os}_3\text{Sn}_{14}$ -Stränge parallel [010]; einzelne Atome: Sn11.

der anderen Atome von der höheren Symmetrie ist relativ gering.

Bindungslänge-Bindungsstärke-Betrachtungen (Brown, 1981) zeigen, daß die im Strang endständig stehenden Zinnatome Sn 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10 die Valenz zwei besitzen, während die verknüpfenden Atome Sn 7, 9 die Valenz eins aufweisen. Für das einzelne Zinnatom (Sn 11) ergibt sich eine Valenz von zwei. Der Unterschied der ein- und zweiwertigen Zinnatome wird auch in der Koordination gegenüber dem Sauerstoff deutlich. Sieben Atome eines jeden Stranges bilden die Spitze einer tetragonalen Pyramide (Sn 2, 3, 4, 6, 10), vergleichbar dem SnO, drei die Spitze einer trigonalen Pyramide (Sn 1, 5, 8). Die Spitzen dieser Pyramiden weisen auf die Osmiumatome. Die vier verbrückenden Zinnatome sind verzerrt tetragonal mit zwei Osmium- und zwei Sauerstoffatomen umgeben (Sn 7, 9). Das einzelne Zinnatom bildet die Spitze einer trigonalen Pyramide. Die Sn—O-Abstände betragen zwischen 2,026 (9) und 2,364 (7) Å. Die Umgebung der Sauerstoffatome ist bei O1, O2, O3, O4 und O10 verzerrt tetraedisch, während die Atome O5–O9 eine verzerrt trigonale Umgebung aus Zinnatomen besitzen.

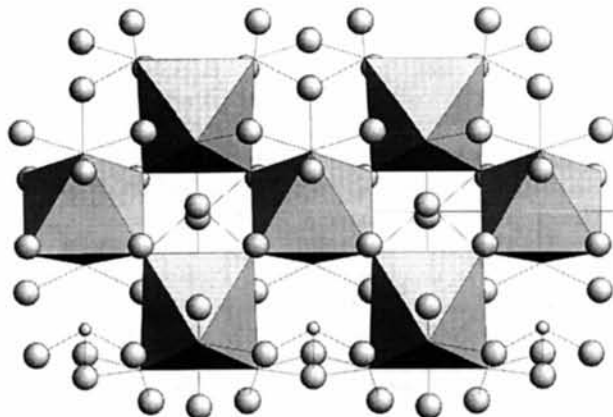


Fig. 3. Os₃Sn₁₅O₁₄-Strang; kleine Atome: Sn11; große Atome: O1–O10.

Experimentelles

Die Darstellung von Einkristallen von Os₃Sn₁₅O₁₄ erfolgt aus einer Zinnmelze. Als Ausgangsmischungen werden SnO₂–Os₃Sn₁₅O₁₄–Sn-Gemenge benutzt. Diese werden innerhalb einer Stunde auf 1173 K aufgeheizt und danach mit 1 K h⁻¹ auf 973 K abgekühlt. Anschließend wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Kristalle befinden sich im Zinnregulus und werden durch Herauslösen mit verd. Salzsäure gewonnen. ESMA-Untersuchungen an Einkristallen haben eine Zusammensetzung mit OsSn_{4,4(5)}O_{3,9(5)} ergeben.

Kristalldaten

Os₃Sn₁₅O₁₄
M_r = 2574,95

Mo Kα Strahlung
λ = 0,71073 Å

Monoklin

Cm

a = 12,399 (1) Å

b = 7,090 (1) Å

c = 12,939 (2) Å

β = 108,49 (1)°

V = 1078,7 (2) Å³

Z = 2

D_x = 7,927 Mg m⁻³

Datensammlung

CAD-4 Diffraktometer

ω–2θ Abtastung

Absorptionskorrektur:

empirisch, ΔF (XEMP);

Siemens, 1989)

T_{min} = 0,04, T_{max} = 0,12

7133 gemessene Reflexe

3650 unabhängige Reflexe

3323 beobachtete Reflexe

[I > 2σ(I)]

Verfeinerung

Verfeinerung auf F²

R[F² > 2σ(F²)] = 0,0344

wR(F²) = 0,0893

S = 1,049

3650 Reflexe

170 Parameter

w = 1/[σ²(F_o²) + (0,0570P)²

+ 10,7521P]

mit P = (F_o² + 2F_c²)/3

(Δ/σ)_{max} < 0,001

Δρ_{max} = 6,16 e Å⁻³

Δρ_{min} = -6,31 e Å⁻³

Gitterparameter aus 25

Reflexen

θ = 7,9–23,4°

μ = 34,653 mm⁻¹

T = 293 (2) K

Isometrisch

0,15 × 0,1 × 0,1 mm

Rot

R_{int} = 0,0355

θ_{max} = 39,97°

h = 0 → 22

k = -12 → 12

l = -23 → 22

3 Kontrollreflexe

gemessen nach je 800

Reflexen

Intensitätsschwankung:

1,5%

Extinktionskorrektur:

SHELXL93 (Sheldrick, 1993)

Extinktionskoeffizient:

0,00036 (5)

Atomformfaktoren aus

International Tables for Crystallography (1992, Bd. C, Tabellen 4.2.6.8 und 6.1.1.4)

Absolute Struktur: Flack (1983)

Flack Parameter: 0,034 (8)

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Verschiebungsparameter (Å²)

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

	x	y	z	U _{äq}
Os1	0,69791 (4)	0	0,69349 (4)	0,01048 (9)
Os2	0,38401 (4)	1/2	0,23203 (4)	0,01035 (9)
Os3	0,78859 (6)	1/2	0,96507 (6)	0,01094 (7)
Sn1	0,90304 (10)	0	0,82222 (8)	0,0121 (2)
Sn2	0,48695 (9)	0	0,57930 (9)	0,0131 (2)
Sn3	0,74630 (7)	0,74262 (12)	0,57404 (6)	0,01283 (12)
Sn4	0,59471 (9)	1/2	0,34064 (9)	0,0136 (2)
Sn5	0,94262 (10)	1/2	0,87227 (9)	0,0141 (2)
Sn6	0,65008 (9)	1/2	0,07992 (8)	0,0122 (2)
Sn7	0,66889 (7)	0,75983 (12)	0,83755 (6)	0,01333 (12)
Sn8	0,17854 (9)	1/2	0,11128 (8)	0,0125 (2)
Sn9	0,40893 (6)	0,26229 (12)	0,08919 (6)	0,01297 (12)
Sn10	0,83543 (7)	0,74056 (13)	0,34646 (6)	0,01425 (13)
Sn11	0,51454 (9)	1/2	0,61927 (8)	0,01295 (14)
O1	0,9099 (7)	0,2123 (12)	0,5337 (6)	0,0133 (11)
O2	0,9594 (12)	0	0,9908 (10)	0,014 (2)
O3	0,6236 (10)	1/2	0,5281 (9)	0,015 (2)
O4	1,1226 (12)	1/2	0,9430 (9)	0,014 (2)
O5	0,4239 (11)	0	0,4106 (9)	0,016 (2)
O6	0,3477 (10)	0	0,6335 (10)	0,017 (2)
O7	0,7005 (6)	0,7223 (13)	0,4059 (6)	0,0147 (12)
O8	0,5845 (8)	0,7675 (13)	0,1144 (9)	0,0164 (15)
O9	0,9893 (8)	0,7530 (13)	0,8159 (7)	0,0158 (15)
O10	0,7256 (10)	1/2	0,2507 (9)	0,013 (2)

Tabelle 2. Os—Sn-Abstände in den OsSn₆-Oktaedern (Å)

Os1—Sn1	2,5604 (13)	Os2—Sn10 ^{iv}	2,5503 (9)
Os1—Sn2	2,5639 (13)	Os2—Sn9	2,5911 (9)
Os1—Sn3 ⁱ	2,5820 (9)	Os2—Sn9 ⁱⁱ	2,5911 (9)
Os1—Sn3 ⁱⁱⁱ	2,5820 (9)	Os3—Sn5	2,5580 (13)
Os1—Sn7 ⁱⁱ	2,6323 (9)	Os3—Sn9 ^v	2,5969 (10)
Os1—Sn7 ⁱ	2,6323 (9)	Os3—Sn9 ^{vi}	2,5969 (10)
Os2—Sn8	2,5311 (13)	Os3—Sn7 ⁱⁱⁱ	2,6010 (10)
Os2—Sn4	2,5439 (13)	Os3—Sn7	2,6010 (10)
Os2—Sn10 ⁱⁱⁱ	2,5503 (9)	Os3—Sn6 ^{vii}	2,6031 (12)

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

Bei der Verfeinerung der Struktur als racemischer Zwilling wurde ein Verhältnis der beiden Individuen von 92 (2):8 (2) berechnet. Deshalb kann man davon ausgehen, daß es sich um ein einzelnes Individuum handelt, das die bestimmte absolute Struktur besitzt. Die erhaltene höchste Restelektronendichte von $6,161 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ befindet sich $0,6 \text{ Å}$ neben Os3, die niedrigste Restelektronendichte von $-6,305 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ liegt $2,5 \text{ Å}$ von O5 entfernt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können auch beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405047 angefordert werden.

Datenammlung: *CAD-4 Software* (Enraf–Nonius, 1994). Gitterverfeinerung: *CAD-4 Software*. Datenreduktion: *XCAD4-PC* (Enraf–Nonius, 1994). Strukturlösungsprogramm: *SHELXS86* (Sheldrick, 1985). Verfeinerungsprogramm: *SHELXL93* (Sheldrick, 1993). Zeichenprogramm: *ATOMS* (Dowty, 1994) und *ORTEPII* (Johnson, 1976).

Die Autoren danken Herrn Prof. P. Böttcher für die hilfreichen Diskussionen.

Die Listen der Strukturparameter, anisotropen Verschiebungsparameter und vollständigen geometrischen Daten sind bei der IUCr (Aktenzeichen: SK1025) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CHI 2HU, England.

Literatur

- Brown, I. D. (1981). *Structure and Bonding in Crystals*, Bd. II, herausgeber M. O'Keeffe & A. Navrotsky. New York: Academic Press.
- Dowty, E. (1994). *ATOMS. A Computer Program for Displaying Atomic Structures*. 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663, VStA.
- Enraf–Nonius (1994). *CAD-4 Software*. Version 5.1. Enraf–Nonius, Delft, die Niederlande.
- Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VStA.
- Reichelt, W., Sönel, T., Rademacher, O., Oppermann, H., Simon, A., Köhler, J. & Mattauch, H. (1995). *Angew. Chem.* **19**, 2307–2309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 2113–2114.
- Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Crystallographic Computing 3*, herausgeber G. M. Sheldrick, C. Krüger & R. Goddard, pp. 175–189. Oxford University Press.
- Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for Crystal Structure Refinement*. Universität Göttingen, Deutschland.
- Siemens (1989). *XEMP. Empirical Absorption Correction Program*. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, VStA.

Acta Cryst. (1997). **C53**, 11–14

The Triclinic Room-Temperature Modification of K₂MgWO₂(PO₄)₂

ULRICH PEUCHERT,^a LADISLAV BOHATÝ^a AND JÜRGEN SCHREUER^b

^aInstitut für Kristallographie, Universität zu Köln, Zülpicher Straße 49b, 50674 Köln, Germany, and

^bLaboratorium für Kristallographie, ETH Zentrum, Sonneggstraße 5, 8092 Zürich, Switzerland. E-mail: peuchert@geocip.geo.uni-koeln.de

(Received 7 June 1996; accepted 16 September 1996)

Abstract

K₂MgWO₂(PO₄)₂ [dipotassium magnesium tungsten dioxide bis(phosphate); abbreviated formula KMgWP], a new compound crystal-chemically derivable from the well known nonlinear optical crystal KTiOPO₄ (KTP), undergoes at least five phase transitions between its melting point ($T_m \approx 1068 \text{ K}$) and room temperature. KMgWP's triclinic room-temperature structure (space group *P1*) can be described as a slightly distorted modification of its tetragonal high-temperature phase ($T > 782 \text{ K}$), which is isostructural with K₂NiWO₂(PO₄)₂ (KNiWP, space group *P4*_{1,3}2₁2).

Comment

For nearly twenty years, crystals of KTiOPO₄ (potassium titanyl phosphate, KTP, space group *Pna*2₁) have been of great interest in the field of laser optics because of their outstanding nonlinear optical, chemical and mechanical properties. Furthermore, the great variability of KTP's crystal structure has allowed the synthesis of a great number of isotypic compounds, mainly by a simple exchange of either K, Ti or P by crystal-chemically related substituents (Stucky, Phillips & Gier, 1989).

The replacement of the two symmetrically unrelated Ti⁴⁺ ions in the structure of KTP with two cations of different valencies ($2\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{M}^{2+} + \text{W}^{6+}$) has led to a new family of compounds with the general formula K₂M^{II}WO₂(PO₄)₂ ($M^{\text{II}} = \text{Mg, Ni, Co; KM}^{\text{II}}\text{WP}$) (Wostrack, 1993). All these compounds, including the recently synthesized new members with $M^{\text{II}} = \text{Fe, Mn}$ and Cd, are structurally very close to one another, but are not isostructural with KTP (Peuchert & Bohatý, 1995).

For nearly every member, at least one reversible structural phase transition has been detected using thermoanalytical, X-ray powder diffraction and optical methods. The only compound that does not undergo any phase transition within the investigated temperature range ($100 < T < 820 \text{ K}$) is K₂NiWO₂(PO₄)₂ (KNiWP).