

Die Kristallstruktur des sauren Kaliummetasilikates $K_4(HSiO_3)_4$

VON WALTRAUD HILMER

Institut für anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee, Deutschland

(Eingegangen am 10. September 1963)

$K_4(HSiO_3)_4$ crystallizes in space group $P2_1/n$ with cell dimensions $a=7,51$, $b=11,25$, $c=7,50$ Å, $\beta=100^\circ$ and eight molecules $K(HSiO_3)$ per unit cell. The structure consists of fourfold SiO_4 rings, which are linked by potassium and hydrogen. The potassium atom is irregularly surrounded by six or eight oxygen atoms.

Allgemeines

Es wurde die Struktur des sauren Kaliummetasilikats der analytischen Zusammensetzung $KHSiO_3$ bestimmt, dessen Herstellung von Funk & Stade (1962) ausführlich beschrieben wurde. Die farblosen Kristalle zeigen einen unregelmässigen Habitus; in Kollodium eingebettet waren sie trotz ihrer Empfindlichkeit gegen Wasser und Kohlendioxyd lange haltbar.

Die Abmessungen der Elementarzelle sind

$$a=7,51 \pm 0,03, \quad b=11,25 \pm 0,04, \quad c=7,50 \pm 0,03 \text{ \AA};$$

$$\beta=100^\circ \pm 0,5^\circ, \quad D_m=2,50 \text{ g.cm}^{-3*}.$$

Nach den beobachteten systematischen Auslöschungen auf Weissenberg-Aufnahmen um [100] und [010] der 0., 1. und 2. Schicht ergibt sich die Raumgruppe $P2_1/n$. In der Elementarzelle sind 8 Formeleinheiten $KHSiO_3$ enthalten; die berechnete Dichte ist $2,47 \text{ g.cm}^{-3}$. Die Intensitäten wurden aus Weissenberg-Aufnahmen (Cu-Strahlung) bestimmt und auf Lorentz- und Polarisationsfaktor sowie $\alpha_1\alpha_2$ -Aufspaltung korrigiert. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet, da die Abmessungen der untersuchten Kristalle in allen Richtungen weniger als 0,2 mm betragen.

Strukturbestimmung

Zur Bestimmung der Atomlagen wurden Patterson- und Elektronendichte-Projektionen auf die ac - und bc -Ebenen und entsprechende $(F_o - F_c)$ -Synthesen berechnet. Die ungefähren Lagen der K- und Si-Atome ergaben sich aus Minimumfunktionen nach Buerger (1951). Mit diesen Lagen wurden Vorzeichen zur Berechnung der ersten Elektronendichte-Projektionen bestimmt. Durch wiederholte Berechnung von Elektronendichteprojektionen und $(F_o - F_c)$ -Synthesen wurden die Koordinaten für alle Atome erhalten und verfeinert. Sie sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Fig. 1 zeigt die letzte berechnete Elektronendichte-Projektion $\rho(x, z)$ und $\rho(y, z)$.

* Die Dichte wurde von H. Stade pyknometrisch unter Petroleum bei 25°C bestimmt.

Tabelle 1. Atomkoordinaten

	x/a	y/b	z/c
K(1)	0,487	0,251	0,486
K(2)	0,322	0,043	0,822
Si(1)	0,987	0,184	0,485
Si(2)	0,803	0,998	0,700
O(1)	0,062	0,310	0,559
O(2)	0,930	0,112	0,658
O(3)	0,152	0,107	0,435
O(4)	0,826	0,199	0,324
O(5)	0,596	0,029	0,646
O(6)	0,861	0,972	0,905

Für die Berechnung der R -Faktoren wurden folgende Atomformfaktoren

f_K nach *International Tables for X-ray Crystallography* (1962)

f_{Si} nach Tomiie & Stam (1958)

f_O nach Berghuis, Haanappel, Potters, Loopstra, MacGillavry & Veenendaal (1955)

und für alle Atome die Temperaturfaktoren

$$B(h0l) = 1,49$$

$$B(0kl) = 1,65$$

verwendet.

Mit allen beobachteten Reflexen $h0l$ im Bereich bis zu $\sin \theta/\lambda < 0,63 \text{ \AA}^{-1}$ und $0kl$ zu $\sin \theta/\lambda < 0,64 \text{ \AA}^{-1}$ ergeben sich die R -Faktoren zu $R(h0l) = 13,1\%$ und $R(0kl) = 9,5\%$. ($R(0kl) = 17,6\%$, wenn nichtbeobachtete Reflexe mit der Hälfte der kleinsten geschätzten Intensität eingesetzt werden; von den $h0l$ -Reflexen wurde nur der Reflex 505 nicht beobachtet.)

Der durch ungenaue Intensitätsmessungen mögliche mittlere Fehler der Atomlagen wurde wie in Lipson & Cochran (1953) angegeben nach Booth (1946) und Booth & Britten (1948) berechnet. Die Konstante p wurde für Kalium, Silizium und Sauerstoff aus der Elektronendichte-Projektion $\rho(x, z)$ bestimmt zu $\overline{p_K} = 4,4$, $\overline{p_{Si}} = 4,1$ und $\overline{p_O} = 4,2$, und aus $\rho(y, z)$ zu $\overline{p_K} = \overline{p_{Si}} = 4,9$ und $\overline{p_O} = 4,4$. Wird der Messfehler der Intensitäten zu 15% angesetzt, so ergeben sich folgende Mittelwerte für die mittleren Abweichungen der Atomkoordinaten in den beiden Projektionen.

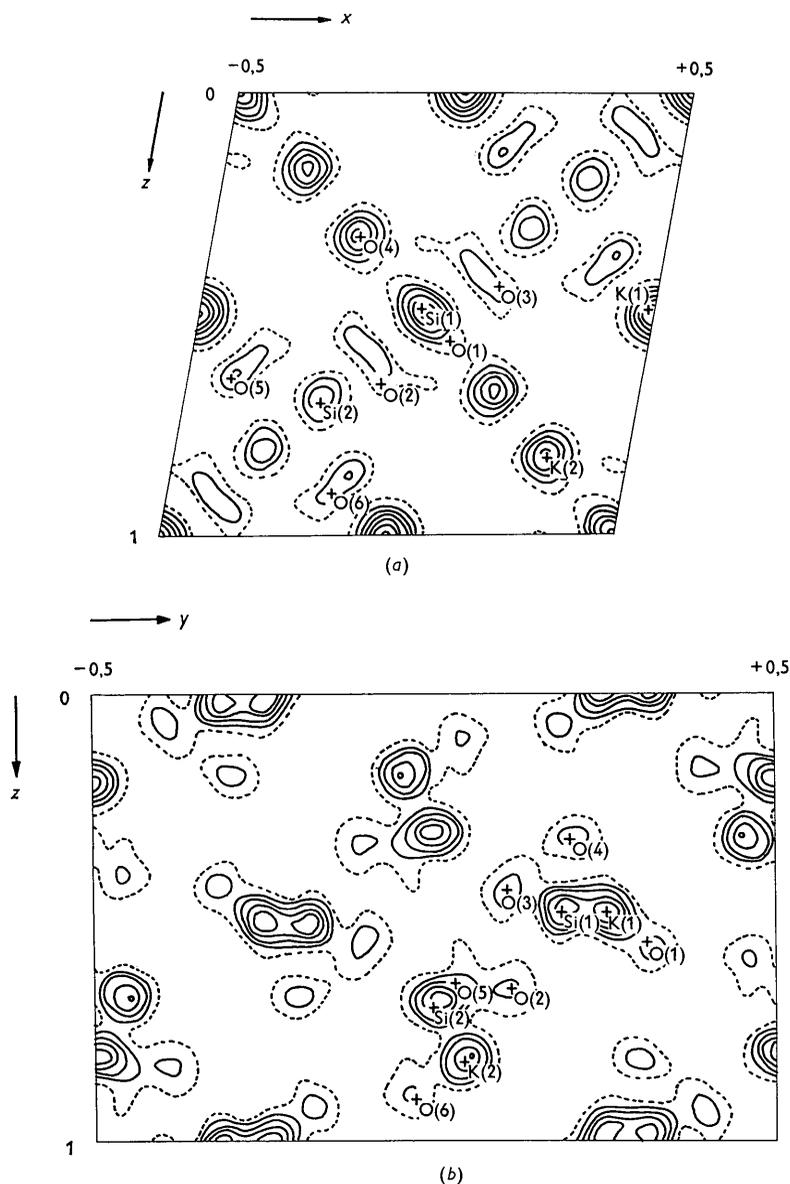


Fig. 1. Elektronendichteprojektionen des $(\text{KHSiO}_3)_4$ (a) $\rho(x, z)$, (b) $\rho(y, z)$. Die Höhenlinien wurden in willkürlichen Abständen gezeichnet, für die Maxima der K- und Si-Atome wurde doppelter Intervallabstand gewählt, die Nulllinie gestrichelt gezeichnet.

$$\begin{array}{ll} \overline{\sigma(h0l)} = 0,007 \text{ \AA} \text{ für K} & \overline{\sigma(0kl)} = 0,005 \text{ \AA} \text{ für K} \\ = 0,011 \text{ \AA} \text{ für Si} & = 0,007 \text{ \AA} \text{ für Si} \\ = 0,018 \text{ \AA} \text{ für O} & = 0,014 \text{ \AA} \text{ für O} \end{array}$$

Beschreibung der Struktur

Es wurden mit den in Tabelle 1 angegebenen Koordinaten die Abstände zwischen benachbarten Atomen und die Valenzwinkel berechnet. Sie sind Tabelle 3 und Fig. 2 zu entnehmen.

Aus diesen Abständen und den Elektronendichte-Projektionen $\rho(x, z)$ und $\rho(y, z)$ folgt, dass SiO_4 -

Tetraeder über Brückensauerstoffatome zu Viererringen (Fig. 3) verbunden sind, die im Prinzip den von Steger (1958) für $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ angegebenen Viererringen entsprechen.

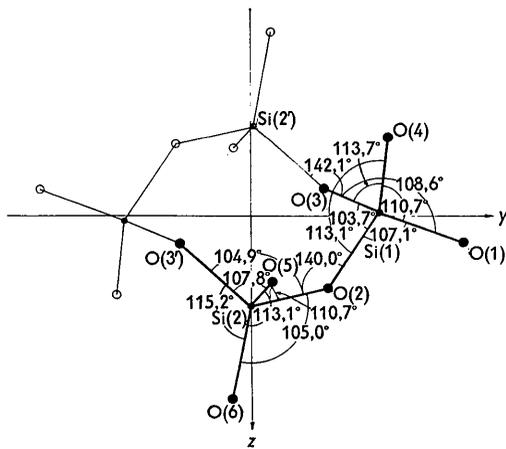
Innerhalb der SiO_4 -Tetraeder sind die Abstände $\text{Si-O} (\rightarrow \text{Si})$ deutlich grösser als diejenigen von $\text{Si-O} (\rightarrow \text{M})$. Ein Vergleich der hier gefundenen Mittelwerte $\text{Si-O} (\rightarrow \text{Si}) = 1,64 \text{ \AA}$ und $\text{Si-O} (\rightarrow \text{M}) = 1,57$ mit den von Noll (1963) angegebenen Mittelwerten $\text{Si-O} (\rightarrow \text{Si}) = 1,64 \text{ \AA}$ und $\text{Si-O} (\rightarrow \text{M}) = 1,58 \text{ \AA}$, die aus neueren Arbeiten über Silikate resultieren, zeigt sehr gute Übereinstimmung. Desgleichen ist die Grösse

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

h 0 l	F _o	F _c	h 0 l	F _o	F _c	0 k l	F _o	F _c	0 k l	F _o	F _c
0 0 2	8,9	8,2	2 0 2	31,8	40,4	0 2 C	4,1	4,8	0 8 C	0	2,3
0 0 4	4,5	2,1	4 0 2	9,3	9,3	0 2 1	2,1	3,2	0 8 1	5,3	4,5
0 0 6	15,3	15,4	6 0 2	2,9	4,0	0 2 2	2,1	-24,6	0 8 2	0	-0,6
0 0 8	3,6	-3,2	8 0 2	11,7	13,2	0 2 3	8,9	-7,4	0 8 3	0	-0,8
1 0 1	6,1	-7,5	3 0 1	13,2	14,9	0 2 4	13,1	-13,9	0 8 4	0	-1,6
1 0 3	7,2	3,3	3 0 3	8,2	-7,9	0 2 5	0,2	-6,7	0 8 5	0	-2,5
1 0 5	9,1	-8,6	3 0 5	6,3	6,6	0 2 6	0	-2,3	0 8 6	0	-0,2
1 0 7	5,0	6,6	3 0 7	3,1	-2,6	0 2 7	0	(-3)	0 8 7	3,3	2,9
1 0 9	2,9	3,9	3 0 9	0,5	-0,8	0 2 8	6,8	-6,7	0 9 1	3,3	-3,3
2 0 0	7,2	9,6	5 0 2	9,8	9,6	0 3 1	8,1	3,9	0 9 2	0	-0,4
2 0 2	16,4	16,0	5 0 4	21,8	24,6	0 3 2	2,4	-1,7	0 9 3	9,1	9,4
2 0 4	14,0	12,8	5 0 6	12,3	12,2	0 3 3	2,0	1,6	0 9 4	0	-0,7
2 0 6	4,9	5,3	5 0 8	2,0	3,2	0 3 4	0	-2,0	0 9 5	2,8	-3,1
2 0 8	6,5	5,9	5 0 1	1,0	-0,2	0 3 5	2,0	0,3	0 9 6	0	2,6
3 0 1	6,2	3,0	5 0 3	6,6	6,6	0 3 6	6,6	0,8	0 9 7	2,8	2,7
3 0 3	14,4	-12,5	5 0 5	14,8	-14,0	0 3 7	4,8	-4,4	0 10 0	0	1,2
3 0 5	16,9	16,2	5 0 7	5,4	6,5	0 3 8	0	-2,7	0 10 1	2,4	2,7
3 0 7	2,1	-1,9	5 0 2	3,2	3,8	0 4 C	17,7	20,0	0 10 2	0	-2,3
4 0 0	3,9	4,0	5 0 4	12,9	12,8	0 4 1	12,2	13,4	0 10 3	0	0,4
4 0 2	13,6	13,0	5 0 6	9,4	9,9	0 4 2	0	-0,7	0 10 4	0	-0,6
4 0 4	5,7	5,3	5 0 8	2,3	2,9	0 4 3	0	0,3	0 10 5	0	-1,1
4 0 6	3,2	2,3	7 0 1	2,2	-1,0	0 4 4	4,8	5,0	0 10 6	0	-2,5
5 0 1	8,9	-7,9	7 0 3	3,8	-3,0	0 4 5	2,8	-3,1	0 11 1	5,3	-3,8
5 0 3	16,9	16,1	7 0 5	6,0	6,5	0 4 6	6,9	6,5	0 11 2	0	-1,6
5 0 5	0	0,4	7 0 7	4,1	-4,0	0 4 7	7,3	-0,2	0 11 3	0	3,0
5 0 7	1,4	-1,2	8 0 2	14,5	13,8	0 5 1	0	0,5	0 11 4	0	-1,8
6 0 0	16,8	16,4	8 0 4	2,4	2,6	0 5 2	2,0	3,5	0 12 0	0	0,7
6 0 2	5,2	5,0	8 0 6	1,6	2,4	0 5 3	5,7	-5,3	0 12 1	0	-1,5
6 0 4	3,2	2,7	8 0 8	0	0,7	0 5 4	8,9	-9,4	0 12 2	3,7	4,0
6 0 6	6,0	4,4	9 0 1	2,3	3,5	0 5 5	4,1	4,5	0 12 3	0	-2,1
7 0 1	5,5	6,4	9 0 3	1,6	0,7	0 5 6	0	-1,6	0 12 4	4,9	5,5
7 0 3	1,9	-1,0	0 k 1	5,8	-5,1	0 6 0	4,6	4,5	0 13 1	0	-0,7
7 0 5	1,7	-1,5	0 1 1	3,5	4,1	0 6 1	2,4	2,0	0 13 2	3	4,1
8 0 0	3,6	-2,6	0 1 2	0	0,7	0 6 2	5,7	-6,4	0 14 0	6,4	-6,6
8 0 2	7,8	6,9	0 1 3	0	0,2	0 6 3	2,8	-2,8	0 14 1	0	-0,9
9 0 1	4,0	4,1	0 1 4	0	0,2	0 6 4	0	-1,2	0 14 2	2	3,7
9 0 3	0	0	0 1 5	5,1	-4,0	0 6 5	3,6	-3,2			
9 0 5	0	0	0 1 6	5,6	-6,0	0 6 6	0	-0,6			
9 0 7	0	0	0 1 7	0	-0,2	0 6 7	0	1,4			
9 0 9	1,8	3,5	0 1 8	3,9	3,8	0 6 8	2,4	-2,4			
9 0 1	0	0	0 7 1	0	-2,0	0 7 1	0	0,8			
9 0 3	0	0	0 7 2	0	0,8	0 7 2	5,1	5,2			
9 0 5	0	0	0 7 3	0	8,8	0 7 3	0	-10,7			
9 0 7	0	0	0 7 4	0	0	0 7 4	0	-3,6			
9 0 9	0	0	0 7 5	0	1,0	0 7 5	0	0			
			0 7 6	0	2,0	0 7 6	0	2,0			
			0 7 7	0	1,6	0 7 7	2,4	1,6			

Tabelle 3. Abstände im SiO₄-Tetraeder

Si(1)-O(1)	1,59 Å	Si(2)-O(2)	1,65 Å
Si(1)-O(2)	1,65	Si(2)-O(3')	1,63
Si(1)-O(3)	1,61	Si(2)-O(5)	1,57
Si(1)-O(4)	1,56	Si(2)-O(6)	1,55
O(1)-O(2)	2,61	O(2)-O(3')	2,60
O(1)-O(3)	2,60	O(2)-O(5)	2,65
O(1)-O(4)	2,60	O(2)-O(6)	2,54
O(2)-O(3)	2,57	O(3')-O(5)	2,59
O(2)-O(4)	2,68	O(3')-O(6)	2,69
O(3)-O(4)	2,66	O(5)-O(6)	2,61



der Valenzwinkel (Fig. 2) Si(1)-O(2)-Si(2) mit 140,0° und Si(1)-O(3)-Si(2') mit 142,1° in Übereinstimmung mit dem von Liebau (1961) für den normalen Valenz-

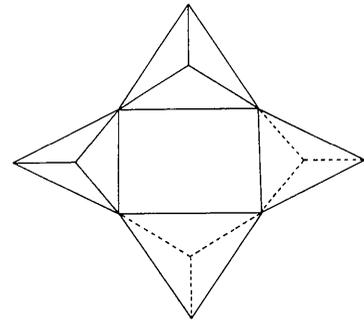


Fig. 3. Schematische Darstellung des [Si₄O₁₂]⁸⁻-Ringes.

winkel am Brückensauerstoff angegebenen Mittelwert Si-O-Si von 140,0°.

Die Kaliumatome haben verschiedene Sauerstoffumgebungen. K(1) ist von 6 O-Atomen umgeben (Fig. 4).

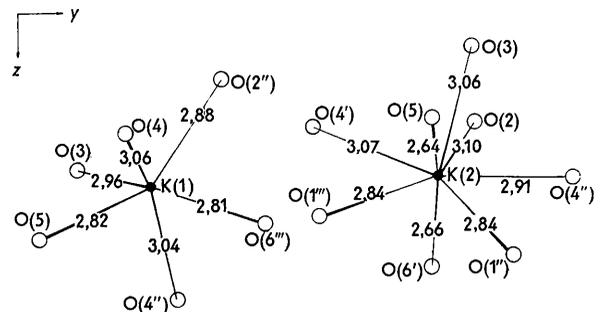


Fig. 4. Koordinationspolyeder um K(1) und K(2).

Die O-Atome bilden ein stark verzerrtes Oktaeder, dessen Mittelebene von O(2''), O(3), O(5), O(6''') aufgespannt wird. Der mittlere Abstand von K(1) zu diesen Atomen beträgt 2,87 Å, von K(1) zu O(4) und O(4'') 3,05 Å.

K(2) ist von 8 O-Atomen in einem mittleren Abstand von 2,88 Å umgeben; die Abstände nach O(5) und O(6') mit 2,64 Å bzw. 2,66 Å unterscheiden sich beträchtlich von den übrigen. Derartig grosse Schwankungen der Abstände zwischen K- und O-Atomen sind nicht unbekannt. Nach Jost (1963) liegen z. B. im Kaliumpolyphosphat (KPO₃)_x die Abstände zwischen 2,65 Å und 3,09 Å.

Als Wasserstoffbrückenbindungen kommen nach Berechnung der Abstände benachbarter O-Atome nur O(1)–O(4'') mit 2,55 Å, O(5)–O(5') mit 2,50 Å und O(6)–O(6') mit 2,42 Å in Frage. Ausser den Kanten der Siliziumtetraeder sind die übrigen O–O-Abstände wesentlich grösser als 3,10 Å.

In Fig. 5(a) und (b) sind die Anionenringe schematisch dargestellt und die entsprechenden Brückenbindungen eingezeichnet. Der Abstand O(5)–O(5') in

Fig. 5(b) entspricht — wie Fig. 5(a) zeigt — dem Abstand zu dem benachbarten Viererring. Der mittlere Abstand 2,51 Å der Brückenbindung stimmt gut mit den im Affwillit Ca₃(SiO₃OH)₂·2H₂O (Megaw, 1952) und im Bulfonteinite Ca₄Si₂O₁₀F₂H₆ (McIver, 1963) gefundenen Werten (2,52 Å bzw. 2,48 Å) überein. Die Lagen der H-Atome lassen sich aus der (*F*_o–*F*_c)-Synthese nicht entnehmen.

Im sauren Kaliumsilikat liegen die Anionen [Si₄O₁₂]⁸⁻ als Viererringe vor, die den Ringen in Tetrametaphosphaten, wie Na₄[P₄O₁₂]·4H₂O (Andress, Gehring & Fischer, 1949) und (NH₄)₄[P₄O₁₂] (Romers, Ketelaar & MacGillavry, 1951), entsprechen.

Silikate mit derartigen Viererringen sind kaum nachgewiesen. Möglicherweise sind die Anionen im Baotit Ba₄(Ti, Nb)₈ClO₁₆[Si₄O₁₂] (Simonow, 1960) oder Axinit Ca₂(Fe, Mn)Al₂[OH]BO₃[Si₄O₁₂] (Ito & Takéuchi, 1952) ähnliche Viererringe. Zu einem ganz eindeutigen Ergebnis haben die Untersuchungen an diesen Substanzen bisher jedoch noch nicht geführt; für Baotit war es nicht möglich, alle Parameter der Atomlagen exakt anzugeben, für Axinit konnte die Übereinstimmung zwischen *F*_o und *F*_c (*R* ~ 35%) nicht verbessert werden.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. Thilo möchte ich an dieser Stelle für sein ständiges Interesse an dieser Arbeit danken. Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich Herrn Prof. Dr. H. Funk. Herrn Stadel danke ich für die Überlassung der Substanz und Dichtebestimmung und Fräulein Jutta Bethge für ihre Hilfe bei der Auswertung der Aufnahmen und Durchführung der Rechenarbeit.

Literatur

- ANDRESS, B. K. R., GEHRING, W. & FISCHER, K. (1949). *Z. anorg. Chem.* **260**, 331.
 BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
 BOOTH, A. D. (1946). *Proc. Roy. Soc. A*, **188**, 77.
 BOOTH, A. D. & BRITTON, K. H. V. (1948). *Proc. Roy. Soc. A*, **193**, 305.
 BUERGER, M. J. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 531.
 FUNK, H. & STADE, H. (1962). *Z. anorg. Chem.* **315**, 79. *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 ITO, T. & TAKÉUCHI, Y. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 202.
 JOST, K. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 623.
 LIEBAU, F. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1103.
 LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1953). *The Determination of Crystal Structures*. Seite 288. London: Bell.
 MCLIVER, E. J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 551.
 MEGAW, H. D. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 477.
 NOLL, W. (1963). *Angew. Chem.* **75**, 123.
 ROMERS, C., KETELAAR, J. A. A. & MACGILLAVRY, C. H. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 114.
 SIMONOW, W. I. (1960). *Kristallographija*, **5**, 544.
 STEGER, E. (1958). *Z. anorg. Chem.* **294**, 146.
 TOMIIE, Y. & STAM, C. H. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 126.

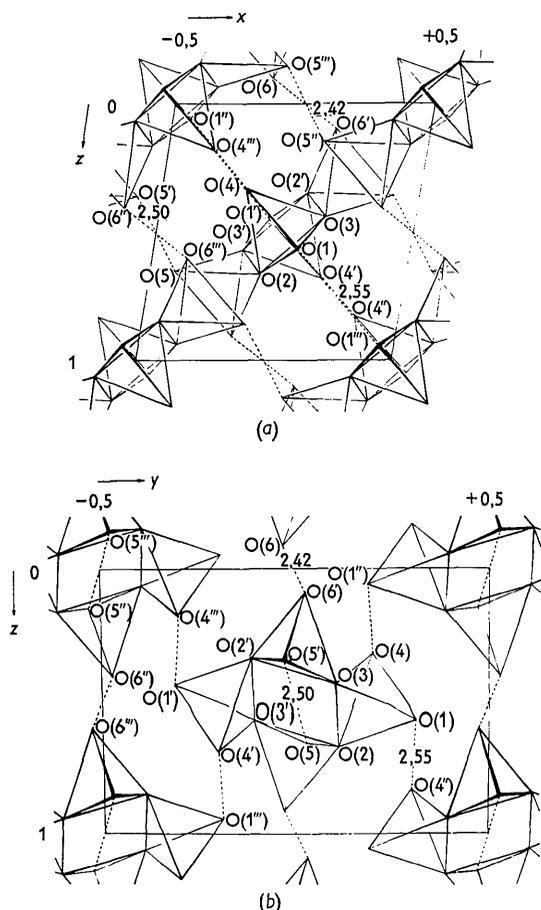


Fig. 5. Schematische Darstellung der Anionenringe und Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt gezeichnet). (a) Auf die (*x*, *z*)-Ebene. (b) Auf die (*y*, *z*)-Ebene.