

# Ein einfacher Weg zu Silicium in oktaedrischer Sauerstoffkoordination

Karsten Königstein und Martin Jansen\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk Straße 1, 53121 Bonn, Germany

Received January 27, 1994

**Key Words:** Silicon / Octahedral oxygen coordination / Phosphorus / NMR,  $^1\text{H}$  MAS / NMR,  $^{29}\text{Si}$  MAS

## A Simple Route to Silicon in Octahedral Oxygen Coordination

Syntheses and crystal structures of three new compounds  $\text{Rb}_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$  (**1**),  $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  (**2**), and  $\text{BaH}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  (**3**) containing silicon in an octahedral oxygen coordination are reported. The structures have been determined by X-ray

structure analyses. All three compounds are constituted of silicophosphate polyanions. The NMR chemical shifts of silicon and hydrogen are measured.

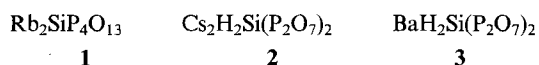
Bei aller Vielfalt der Oxochemie des Siliciums gibt es eine herausragende kristallchemische Gemeinsamkeit, nämlich die ausgeprägte Tendenz zu tetraedrischer Koordination. Nur wenige Beispiele für Silicium in oktaedrischer Sauerstoffumgebung sind bekannt. Im allgemeinen sind Festkörper mit diesem Strukturmerkmal nur unter extremen Temperatur- und Druckbedingungen im Laboratorium darstellbar und liegen in den tieferen Bereichen des Erdmantels entsprechend den dort herrschenden Temperatur- und Druckverhältnissen vor. Prominente Vertreter dieser Hochdruckphasen sind  $\text{SiO}_2$  (im Rutiltyp)<sup>[1]</sup>,  $\text{MgSiO}_3$  (Ilmenit)<sup>[2]</sup> und  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (Hollandit)<sup>[3]</sup>.

Unter Normalbedingungen sind bisher erst drei multinäre Oxide mit oktaedrisch koordiniertem Silicium erhalten worden:  $\text{SiP}_2\text{O}_7$ <sup>[4]</sup>,  $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6$ <sup>[5]</sup> und  $(\text{NH}_4)_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$ <sup>[6]</sup>. Eine besondere Rolle scheint die Anwesenheit von Phosphor zu spielen. Diese stärker herauszuarbeiten haben wir einen allgemein anwendbaren Darstellungsweg erarbeitet, bei dem von der Möglichkeit Gebrauch gemacht wurde, die von der strengen Vier- bzw. Fünfwertigkeit von Silicium und Phosphor im ternären System herrührenden strukturellen Zwänge durch Hinzunahme einer Alkali- oder Erdalkalikomponente zu mildern.

### Ergebnisse

#### Darstellung und Charakterisierung

Für die Synthese multinärer Siliciumphosphate wurde ein überraschend einfacher Weg aufgefunden. Alle Verbindungen entstehen in einer Mehrkomponentenreaktion aus Siliciumdioxid, Phosphorsäure und Alkali- oder Erdalkalichlorid. Bisher wurden Rubidium-silicium-tetraphosphat (**1**), Caesium-dihydrogen-silicium-bis(diphosphat) (**2**) und Barium-dihydrogen-silicium-bis(diphosphat) (**3**) erhalten.



Mikrokristalline Pulver lassen sich durch Erhitzen eines Gemenges aus  $\text{RbCl}$  (bzw.  $\text{CsCl}$  oder  $\text{BaCl}_2$ ), 85prozentiger

Phosphorsäure und amorphem  $\text{SiO}_2$  in Platinschalen an der Luft erhalten. Einkristalle von **1**, **2** und **3** entstehen in einem Zeitraum von 6–12 Wochen bei Temperaturen von 300 bis 350°C.

Die in allen drei Fällen wasserunlöslichen, farblosen, stäbchenförmigen Einkristalle mit den maximalen Abmessungen  $1 \times 0.6 \times 0.5 \text{ mm}^3$  lassen sich von den übrigen Reaktionsprodukten durch Waschen bis zur Neutralität befreien. Durch energiedispersive Röntgenmikroanalyse wurde die Abwesenheit von Chlorid nachgewiesen und jeweils das Atomverhältnis der Kationen bestimmt.

Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie zeigen im Falle von **1** einen nicht reversiblen endothermen Effekt bei 723°C, der auf ein Schmelzen unter Zersetzung hinweist. Bei **2** findet man bei 198°C einen nicht reversiblen endothermen Effekt in Verbindung mit einer Gewichtsabnahme um 0.26%, entsprechend  $0.8 \pm 0.2$  Wassermoleküle pro Formeleinheit. **3** verliert bei 208°C 0.36% seines Gewichtes. Dieses entspricht  $1.0 \pm 0.2$  Wassermolekülen pro Formeleinheit.

Weiterhin wurden  $^{29}\text{Si}$ - und  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren zur Charakterisierung der Proben herangezogen. Die chemische Verschiebung der  $^{29}\text{Si}$ -Kerne gegen TMS lag bei allen Proben im Bereich von  $\delta = -215$  (Tab. 1), die einem Siliciumkern in oktaedrischer Sauerstoffkoordination zugeordnet werden kann. Untersuchungen der Protonenverschiebung ergaben Werte von  $\delta = 6.4$  und 2.0 (gegen TMS) für die Protonen in **2** und  $\delta = 9.0$  für die Protonen in **3**. Die Ergebnisse stehen in Einklang mit den Kristallstrukturen: in der Verbindung **2** lassen sich zwei kristallographisch unterscheidbare Protonenpositionen verfeinern, in **3** ist dagegen nur eine kristallographische Protonenlage vorhanden.

#### Kristallstrukturen

Die Verbindung **1** ist isotyp zu der von Averbuch-Pouchot und Durif<sup>[6]</sup> beschriebenen Struktur von  $(\text{NH}_4)_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$ . Diese Strukturähnlichkeit ist verständlich, wenn

Tab. 1. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) für oktaedrisch koordiniertes Silicium

Verbindung	Literatur	chemische Verschiebung für $Si_{okt}$
MgSiO <sub>3</sub> (Ilmenit)	[9]	-181,0
Stichovit	[10]	-191,3
Si <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O	[11]	-214,0
MgSiO <sub>3</sub> (Perowskit)	[12]	-191,7
CaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[13]	-193,4
SiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	[14] [15]	~ -220
Rb <sub>2</sub> SiP <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	in	-215,0
Cs <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Si(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	dieser	-212,6
BaH <sub>2</sub> Si(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Arbeit	-212,2

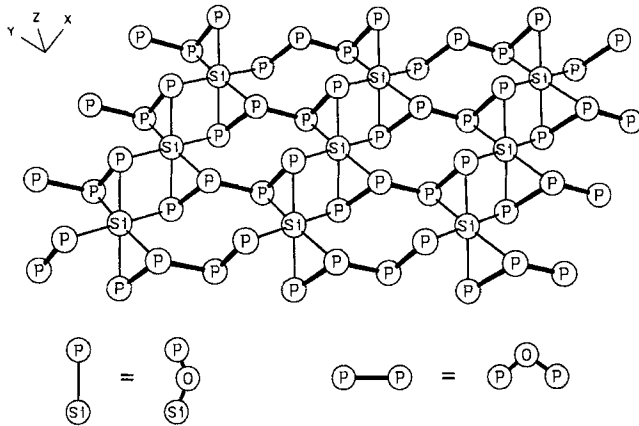


Abb. 1. Verknüpfung der Tetraphosphat-Einheiten über SiO<sub>6</sub>-Oktaeder in Rb<sub>2</sub>SiP<sub>4</sub>O<sub>13</sub> (1). Der Übersichtlichkeit halber sind die Sauerstoffatome nicht dargestellt

man das NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ion als kugelförmiges Teilchen betrachtet, das dann einen dem Rb<sup>+</sup>-Ion vergleichbaren Ionenradius aufweist. Die Anionen liegen als *catena*-Tetraphosphat-Einheiten vor, die über SiO<sub>6</sub>-Oktaeder miteinander zu zweidimensional-unendlich ausgedehnten Schichten der Zusammensetzung [Si<sub>4</sub>P<sub>4</sub>O<sub>13</sub>]<sup>2-</sup> verknüpft sind. Die Tetraphosphat-Einheit weist eine nahezu maximale Streckung auf (nach Liebau<sup>[7]</sup>).

Die sechs an Silicium koordinierten Sauerstoffatome beschreiben ein nahezu reguläres Oktaeder. Die Si-O-Bindungsabstände bewegen sich im Bereich von 175.6 bis 179.2 pm, die Winkel O-Si-O liegen zwischen 87.4 und 93°. Zwischen den so ausgebildeten Anionenschichten befinden sich die Rubidium-Kationen mit Koordinationszahlen von 10 bzw. 11. Eine Darstellung der Schichtenfolge ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Die Verbindung BaH<sub>2</sub>Si(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (3) weist als strukturbestimmende Baueinheit das ebenfalls schichtartig aufgebaute Polyanion [H<sub>2</sub>Si(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> auf. Die P-O-Abstände liegen in den erwarteten Bereichen, wobei O(7), an das das Proton gebunden ist, den längsten terminalen P-O-Bindungsabstand ausbildet.

Die PO<sub>4</sub>-Tetraeder sind über ein gemeinsames Sauerstoffatom [O(4)] zu Diphosphat-Einheiten in gestaffelter Kon-

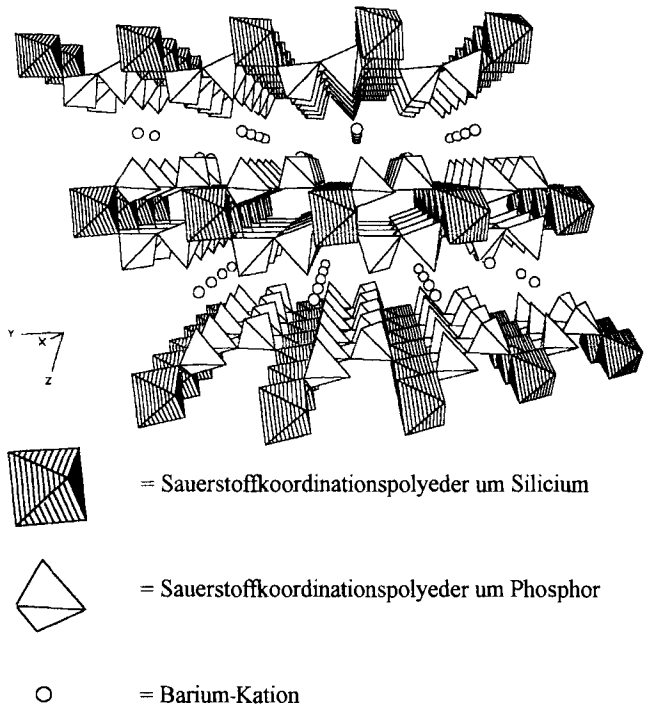


Abb. 2. Darstellung der Schichtabfolge in BaH<sub>2</sub>Si(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (3)

formation verknüpft. Diese Einheiten sind über nahezu reguläre SiO<sub>6</sub>-Oktaeder miteinander zu den genannten Komplexanionenschichten verbunden.

Die Winkel O-Si-O innerhalb des Siliciumoktaeders weichen um maximal 0.7° von 90° ab. Die Sauerstoff-Silicium-Abstände streuen mit Werten zwischen 174.2 und 177.0 pm nur um 3 pm.

Das Proton bildet eine unsymmetrische O(7)-H...O(6)-Wasserstoffbrückenbindung innerhalb der Anionenschicht zwischen zwei unterschiedlichen Diphosphat-Anionen aus. Zwischen den Polyanionenschichten befinden sich die Barium-Ionen, die eine Sauerstoff-Koordinationszahl von 10 besitzen. In Abb. 2 ist die Schichtabfolge von 3 dargestellt.

Cs<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Si(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (2) weist einen gänzlich anderen Aufbau als 3 auf, obwohl die chemische Formel Ähnlichkeit erwarten lassen könnte. Konstituierende Untereinheiten in der Struktur von Caesium-dihydrogen-silicium-bis(diphosphat) sind Diphosphat-Anionen. In diesen liegen die Bindungen zu den terminalen Sauerstoffatomen im Bereich von 148 bis 153 pm, die verbrückenden P-O-Abstände zwischen 160 und 163 pm. Die Abstände der Protonen zu den Sauerstoffatomen sind mit 96 bzw. 97 pm im Rahmen der Standardabweichung gleich.

Die Siliciumatome sind von sechs Sauerstoffatomen in Form eines nahezu regulären Oktaeders mit Winkeln von 87.3 bis 92.7° und Silicium-Sauerstoff-Abständen von 175.0 bis 178.3 pm umgeben.

Von den kristallographisch unterscheidbaren Diphosphat-Einheiten verknüpft jeweils ein PO<sub>4</sub>-Tetraeder die beiden kristallographisch unabhängigen SiO<sub>6</sub>-Oktaeder, die andere PO<sub>4</sub>-Baugruppe „chelatisiert“ eine Kante des aus Sauerstoffatomen gebildeten Oktaeders um das Silicium-

atom. Die „chelatisierende“ Phosphatgruppe trägt jeweils ein Wasserstoffatom. Eines dieser H-Atome bildet eine Wasserstoffbrückenbindung innerhalb des  $[H_2Si(P_2O_7)_2]^{2-}$ -Anionenstranges, das zweite bildet H-Brücken zu den weiteren Anionensträngen, wodurch eine Verknüpfung in Richtung der *a*-Achse erreicht wird. Die Sauerstoff-Caesium-Abstände liegen zwischen 300 und 390 pm; die Koordinationszahl von Caesium ergibt sich so zu 11 bzw. 12. Abb. 3 zeigt eine Seitenansicht dreier Polyanionenstränge, in Abb. 4 ist ein Ausschnitt der Gesamtstruktur wiedergegeben.

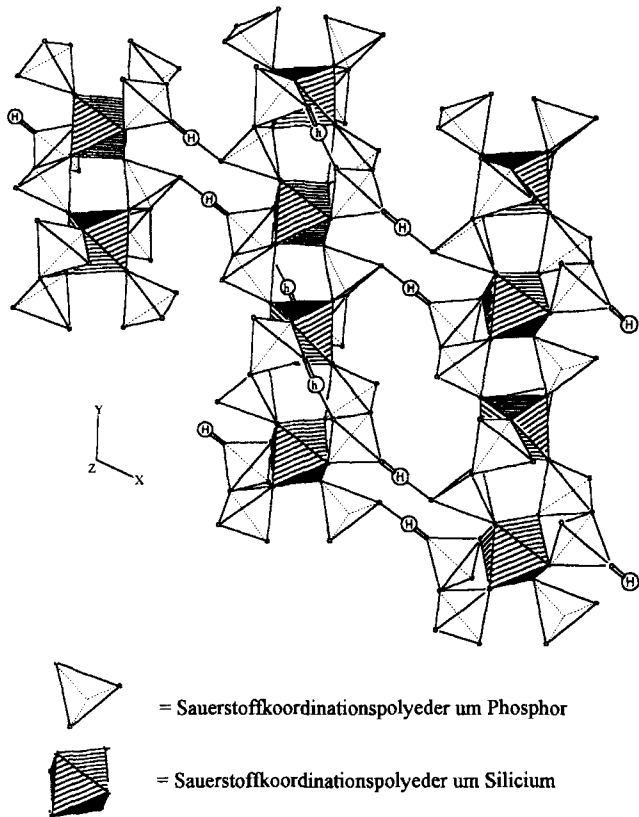


Abb. 3. Darstellung der durch die Wasserstoffatome verknüpften Anionenstränge in  $Cs_2H_2SiP_4O_{14}$  (2). H und h entsprechen den unterschiedlichen Wasserstoffpositionen

**Diskussion**

Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen, daß in oxidischen Systemen neben der Anwendung erhöhter hydrostatischer Drücke auch die Wahl einer besonderen chemischen Umgebung zu oktaedrischer Koordination von Silicium führen kann. Auffälligerweise sind in diesem Zusammenhang die *catena*-Phosphate(V) besonders wirksam. Deren Anwesenheit ist jedoch keine hinreichende Bedingung: Es ist eine Vielzahl von Verbindungen (ca. 150) beschrieben, die sowohl Phosphor als auch Silicium in tetraedrischer Umgebung enthalten. Auch der Versuch einer nur qualitativen Erklärung der kristallchemischen Befunde muß die Beispiele mit sechsfach koordiniertem Silicium in anderen Systemen einschließen. Zu nennen wären hier die Fluoro- und *ortho*-Diphenolatkomplexe.

Die Gemeinsamkeiten lassen sich auf der Basis des „bond-length“/„bond-strength“-Konzepts<sup>[8]</sup> herausarbei-

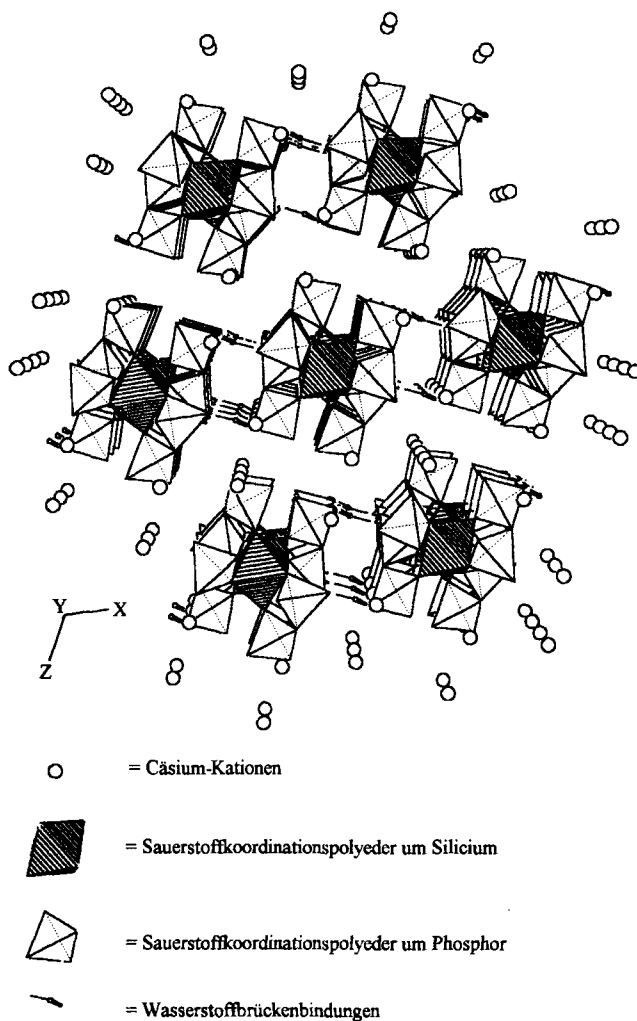


Abb. 4. Ausschnitt aus der Struktur von  $Cs_2H_2Si(P_2O_7)_2$  (2)

Tab. 2. Ergebnisse der Valenzsummenberechnung bei  $Rb_2SiP_4O_{13}$  (1)

	Rb1	Rb2	Si1	P1	P2	P3	P4	Valenz-Summe
O1		0.518		1.436				1.954
O2		0.062	0.665	1.215				1.942
O3		0.045	0.700	1.195				1.940
O4				0.971	1.093			2.064
O5	0.386				1.464			1.850
O6	0.090		0.667		1.275			2.032
O7	0.040	0.072			1.039	1.039		2.190
O8		0.352				1.488		1.840
O9		0.147	0.669			1.241		2.057
O10		0.025				1.067	0.945	2.037
O11	0.398						1.433	1.831
O12	0.069		0.635				1.235	1.939
O13	0.122		0.687				1.192	2.001
Val.-S.	1.105	1.221	4.023	4.817	4.871	4.835	4.805	

	berechnet	ideal
Durchschnittsvalenzsumme am Sauerstoff	1.975	2.000
Durchschnittsvalenzsumme am Rubidium	1.163	1.000
Durchschnittsvalenzsumme am Phosphor	4.832	5.000
Durchschnittsvalenzsumme am Silicium	4.023	4.000
Gesamtdurchschnittsvalenzsumme	1.031	1.000

Tab. 3. Abstände [pm] in der Struktur von  $\text{Rb}_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$  (1)

	Rb1	Rb2	Si1	P1	P2	P3	P4
O1		278,6(5)		147,0(5)			
O1		283,5(5)					
O1		326,7(5)					
O2		328,7(5)	177,5(5)	153,2(4)			
O3		340,6(5)	175,6(5)	153,8(5)			
O4				161,5(5)	157,1(5)		
O5	288,9(5)				146,3(5)		
O5	295,8(5)						
O5	335,5(6)						
O6	315,1(5)		177,4(5)		151,4(5)		
O7	345,1(5)				159,0(5)	159,0(5)	
O8		295,2(5)				145,7(5)	
O8		302,7(5)					
O8		323,4(5)					
O9		297,0(5)	177,3(5)			152,4(5)	
O10		362,3(5)				158,0(5)	162,5(5)
O11	288,0(5)						147,1(5)
O11	291,3(5)						
O11	345,8(6)						
O12	350,5(5)		179,2(5)				152,6(5)
O12	350,9(5)						
O13	303,9(5)		176,3(5)				153,9(5)
$\Sigma$ Bdg.	11	10	6	4	4	4	4

ten, das auf eine der kristallchemischen Regeln Paulings zurückgeht. Danach lassen sich aus den Bindungsabständen zu den nächsten Nachbarn Beiträge zur „Valenz“ ermitteln, die in der Summe einen Zahlenwert etwa in der Größe der Wertigkeit des betrachteten Atoms ergeben sollten. Für  $\text{Rb}_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$  (1) haben wir eine Rechnung für alle vorhandenen Atome durchgeführt (Tab.2). Man erkennt, daß Phosphor einen so hohen Anteil an der Valenz von Sauerstoff beansprucht, daß für die Bindung an Silicium jeweils nur ca. 0.67 verbleibt. Bei einer Koordinationszahl von vier würde sich für Silicium eine deutlich zu niedrige Valenzsumme ergeben, bei der gefundenen sechsfachen Umgebung wird dagegen der Idealwert von 4.0 praktisch erreicht. Verallgemeinert formuliert wird man immer dann, wenn der Beitrag von Sauerstoff an der Valenzsumme wegen der Bindung an ein Gegenatom auf 1.0 oder darunter fällt, mit einer erhöhten Koordination von Silicium zu rechnen haben. Dies trifft für die bereits genannten Fluoro- oder *ortho*-Diphenolatkomplexe zu, und dies wird dazu führen, daß z.B. für Siliciumsulfat – wenn denn seine Synthese gelänge – ebenfalls die Koordinationszahl sechs an Silicium zu erwarten ist.

### Experimenteller Teil

NMR: Varian Unity 400 ( $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ). Externe Standards: TMS ( $^1\text{H}$ ) und Si ( $^{29}\text{Si}$ ). – DTA: Netzsch/Selb STA 429. – Energiedispersive Röntgenmikroanalyse: EDAX.

*Präparation:* Mikrokristalline Pulver lassen sich durch Erhitzen eines Gemisches aus  $\text{MCl}_x$  ( $\text{RbCl}$ ,  $\text{CsCl}$  und  $\text{BaCl}_2$ , Merck p.a.), 85proz. Phosphorsäure (Aldrich p.a.) und amorphem Siliciumdioxid im molaren Verhältnis von 2:1:6 (M:Si:P) in Platinschalen an der Luft erhalten. Das amorphe  $\text{SiO}_2$  wird durch Umsetzung von  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  (Janssen, 99%) mit Wasser und anschließender Trocknung (100°C/12 h) dargestellt. Zur Darstellung von 1 erhitzt man das Gemenge 6 d auf 300°C, für 2 10 d auf 350°C und für 3 14 d auf 350°C. Die Produkte, die als kompakte Massen anfallen, werden

Tab. 4. Abstände [pm] in der Struktur von  $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  (2)

	Cs1	Cs2	Si1	Si2	P1	P2	P3	P4
O1	310,9(4)				148,2(4)			
O1	367,8(5)							
O2	308,9(4)		175,1(4)		152,2(4)			
O2			175,1(4)					
O3		346,7(4)		178,3(4)	151,6(4)			
O3				178,3(4)				
O4					159,9(4)	161,1(4)		
O5	302,4(4)	298,5(4)				146,2(4)		
O5		321,3(4)						
O6	344,9(4)		176,0(4)			153,1(4)		
O6			176,0(4)					
O7	337,9(5)					154,4(4)		
O7	342,8(5)							
O8		320,7(4)					148,9(4)	
O8		357,3(5)						
O9		352,3(5)		178,2(4)			152,8(4)	
O9				178,2(4)				
O10	379,5(4)	330,1(5)					152,7(4)	
O11	335,0(4)						160,0(4)	162,9(4)
O12	318,9(5)	323,5(4)						146,3(4)
O12		358,5(5)						
O13	321,4(4)		177,9(4)					153,9(4)
O13			177,9(4)					
O14		312,6(4)		174,7(4)				153,6(4)
O14				174,7(4)				
Koord	11	10	6	6	4	4	4	4

Abstand H(1) - O(10) 97,4 pm      Abstand H(1) - O(1) 148,3 pm  
 Abstand H(2) - O(7) 97,0 pm      Abstand H(2) - O(8) 148,7 pm

Tab. 5. Abstände [pm] in der Struktur von  $\text{BaH}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  (3)

	Ba1	Si1	P1	P2	Hi
O1	267,3(4) 2x		149,4(4)		
O1	283,2(4) 2x				
O2	312,6(4) 2x	176,9(4) 2x	152,9(4)		
O3		174,2(4) 2x	151,1(4)		
O4			160,0(4)	158,9(4)	
O5		177,0(4) 2x		151,2(4)	
O6	283,6(4) 2x			149,8(4)	160,8(6)
O7	325,4(4) 2x			154,4(4)	98,5(6)
Koord. Zahl	10	6	4	4	

mit Wasser behandelt und bis zur Neutralität gewaschen. Die Siliciumphosphate bleiben in Form mikrokristalliner Pulver zurück.

Einkristalle von 1, 2 und 3 entstehen bei wesentlich längeren Reaktionszeiten, wobei das amorphe Siliciumdioxid durch Quarzsplitter ersetzt und das molare Verhältnis auf M:Si:P auf 2:1:30 eingestellt wird. Die Ausgangsgemenge werden in senkrecht stehenden Quarzrohren über einen Zeitraum von 6–12 Wochen auf 300–350°C erhitzt. Die wasserunlöslichen, farblosen, stäbchenförmigen Einkristalle mit den maximalen Abmessungen  $1 \times 0,6 \times 0,5 \text{ mm}^3$  lassen sich von den übrigen Reaktionsprodukten durch Waschen bis zur Neutralität befreien.

*Einkristallstrukturuntersuchungen:* Es wurde jeweils ein Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer benutzt,  $\lambda = 71,069 \text{ pm}$ , Graphitmonochromator,  $T = 20^\circ\text{C}$ . Während der Datensammlung wurden periodisch zwei Standardreflexe zur Überprüfung der Geräte- und Kristallstabilität gemessen. Weitere drei Referenzreflexe wurden zur Überprüfung der Orientierungsmatrix nach jeweils 400 gemessenen Reflexen herangezogen. In allen drei Fällen wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Hilfe direkter Methoden gelöst (SHELXS86) und anschließend in einer Differenz-Foruier-Synthese (SHELXL92) verfeinert. Die

Atompositionen sind in den Tabellen 6, 7 und 8 angegeben. Isotrope Schwingungsparameter der Atome wurden gemäß  $U_{eq} = 1/3 [\sum_i \sum_j u_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j] \cdot (10^{-2} \text{ nm}^2)$  aus den anisotropen Schwingungsparametern bestimmt. Der verfeinerte anisotrope Temperaturfaktor hat die Form  $\exp[-2\pi^2(u_{11}h^2a^{*2} + u_{22}k^2b^{*2} + u_{33}l^2c^{*2} + u_{23}klb^*c^* + u_{13}hla^*c^* + u_{12}hka^*b^*)]$ .  $R$ -Werte:

$$R = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum \|F_o\|}, \quad R_w = \frac{\sqrt{\sum w \|F_o\|^2 - |F_c|^2}}{\sqrt{\sum w |F_o|^4}}$$

$$w = 1/\sigma^2(F) + 0.0001 \cdot F^2.$$

#### Kristallographische Daten der einzelnen Verbindungen<sup>[16]</sup>

**Rb<sub>2</sub>SiP<sub>4</sub>O<sub>13</sub> (1):**  $M_r = 530.91$ , triklin,  $a = 485.7(1)$ ,  $b = 771.7(2)$ ,  $c = 1508.9(2)$  pm,  $\alpha = 83.69(2)$ ,  $\beta = 83.80(1)$ ,  $\gamma = 81.95(1)^\circ$ ,  $V = 554.1(2) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $Z = 2$ ,  $D_{calc} = 3.182$  g/cm<sup>3</sup>,  $F(000) = 504$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 9.6$  cm<sup>-1</sup>,  $\omega - 2\theta$  scan. 4985 Intensitätsdaten wurden bis zu  $(\sin\theta/\lambda)_{max} = 7.04 \cdot 10^{-3}$  pm<sup>-1</sup> gemessen. Von den 2241 unabhängigen Strukturparametern erfüllten 2080 das Kriterium  $F_o > 2\sigma(F_o)$ . Die Atomlagen wurden zusammen mit ihren anisotropen Temperaturparametern verfeinert (182 Parameter). Die finalen  $R$ - und  $R_w$ -Werte lagen bei 0.06 bzw. 0.096. Abstände siehe Tab. 3.

**Cs<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Si(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (2):**  $M_r = 643.81$ , triklin,  $a = 915.7(1)$ ,  $b = 921.9(2)$ ,  $c = 950.9(1)$  pm,  $\alpha = 94.99(1)$ ,  $\beta = 111.41(1)$ ,  $\gamma = 113.20(1)^\circ$ ,  $V = 661.5(2) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $Z = 2$ ,  $D_{calc} = 3.232$  g/cm<sup>3</sup>,  $F(000) = 596$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 6.2$  cm<sup>-1</sup>,  $\omega - 2\theta$  scan. 4113 Intensitätsdaten wurden bis zu  $(\sin\theta/\lambda)_{max} = 7.04 \cdot 10^{-3}$  pm<sup>-1</sup> gemessen. Von den 3615 unabhängigen Strukturparametern erfüllten 2722 das Kriterium  $F_o > 2\sigma(F_o)$ . Die H-Atome wurden in der Nähe derjenigen Sauerstoffatome gefunden, die die größte negative Abweichung von der idealen Valenzsumme (berechnet mit den Parametern von O'Keeffe) besaßen. Die Atomlagen wurden zusammen mit ihren anisotropen (bei H nur isotropen) Temperaturparametern verfeinert (200 Parameter). Die finalen  $R$ - und  $R_w$ -Werte lagen bei 0.044 bzw. 0.090. Atomabstände enthält Tab. 4.

**BaH<sub>2</sub>Si(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (3):**  $M_r = 515.33$ , triklin,  $a = 461.0(2)$ ,  $b = 659.5(4)$ ,  $c = 897.5(4)$  pm,  $\alpha = 75.34(4)$ ,  $\beta = 85.62(3)$ ,  $\gamma = 75.76(4)^\circ$ ,  $V = 255.8(2) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $Z = 1$ ,

Tab. 6. Atomlageparameter und isotrope Temperaturfaktoren von Rb<sub>2</sub>SiP<sub>4</sub>O<sub>13</sub> (Standardabweichungen in Klammern)

Atom Nr.	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Rb 1	0,3298(2)	0,2545(1)	0,5118(1)	0,0222(2)
Rb 2	0,2730(2)	0,3038(1)	0,0299(1)	0,0266(2)
Si 1	-0,5466(4)	0,0576(2)	0,7591(1)	0,0081(4)
P 1	-0,1068(3)	0,2075(2)	0,8514(1)	0,0092(4)
P 2	-0,3258(4)	0,4044(2)	0,6933(1)	0,0094(3)
P 3	-0,6835(3)	0,6780(2)	0,7890(1)	0,0093(3)
P 4	-0,9847(3)	-0,0892(2)	0,6627(1)	0,0095(4)
O 1	-0,197(1)	0,2798(7)	0,9375(4)	0,019(1)
O 2	0,2025(9)	0,1311(6)	0,8459(3)	0,0084(9)
O 3	-0,2809(9)	0,0703(6)	0,8274(3)	0,0096(9)
O 4	-0,129(1)	0,3643(6)	0,7712(3)	0,014(1)
O 5	-0,176(1)	0,4187(7)	0,6038(4)	0,020(1)
O 6	0,4599(9)	0,2769(6)	0,7100(3)	0,013(1)
O 7	0,5137(9)	-0,4058(6)	0,7093(3)	0,012(1)
O 8	0,266(1)	-0,4462(7)	0,8671(3)	0,016(1)
O 9	0,4463(9)	-0,1622(6)	0,8071(3)	0,011(1)
O 10	0,0427(9)	-0,2501(6)	0,7417(4)	0,013(1)
O 11	0,115(1)	0,8467(7)	0,5752(4)	0,021(1)
O 12	0,7052(9)	-0,0183(6)	0,6714(3)	0,012(1)
O 13	0,1879(9)	0,0460(6)	0,6897(3)	0,0095(9)

$D_{calc} = 3.345$  g/cm<sup>3</sup>,  $F(000) = 244$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 4.7$  cm<sup>-1</sup>,  $\omega - 2\theta$  scan. 1952 Intensitätsdaten wurden bis zu  $(\sin\theta/\lambda)_{max} = 5.95 \cdot 10^{-3}$  pm<sup>-1</sup> gemessen. Von den 909 unabhängigen Strukturparametern erfüllten 746 das Kriterium  $F_o > 2\sigma(F_o)$ . Die H-Atome wurden in der Nähe derjenigen Sauerstoffatome gefunden, die die größte negative Abweichung von der idealen Valenzsumme (berechnet mit den Parametern von O'Keeffe) besaßen. Die Atome wurden zusammen mit ihren anisotropen (bei H nur isotropen) Temperaturparametern verfeinert (95 Parameter). Die finalen  $R$ - und  $R_w$ -Werte lagen bei 0.027 bzw. 0.064. Atomabstände siehe Tab. 5.

Tab. 7. Atomlageparameter und isotrope Temperaturfaktoren von CsH<sub>2</sub>Si(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (Standardabweichungen in Klammern)

Atom Nr.	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Cs 1	0,19579(5)	0,33147(5)	0,21746(5)	0,0259(1)
Cs 2	-0,21114(6)	0,25890(6)	-0,53508(5)	0,0285(1)
Si 1	0,5	0,5	0	0,0117(4)
Si 2	0,5	0	0	0,0111(4)
P 1	-0,2421(2)	-0,1387(2)	0,1455(2)	0,0116(3)
P 2	0,7067(2)	0,6558(2)	0,3559(2)	0,0145(3)
P 3	0,6919(2)	0,1228(2)	0,8018(2)	0,0142(3)
P 4	-0,2384(2)	0,3580(2)	0,0662(2)	0,0124(3)
O 1	0,9252(6)	0,9665(5)	0,1394(5)	0,0215(9)
O 2	0,6550(5)	0,6978(5)	0,0213(4)	0,0150(8)
O 3	0,3566(5)	0,0558(5)	0,8575(4)	0,0142(8)
O 4	0,8066(5)	0,8192(5)	0,3111(5)	0,0180(8)
O 5	0,8352(6)	0,6246(5)	0,4775(5)	0,0210(9)
O 6	0,4036(5)	0,4814(5)	0,7976(4)	0,0159(8)
O 7	0,5836(6)	0,6859(6)	0,4170(5)	0,0243(9)
O 8	0,4329(6)	0,8538(6)	0,3358(5)	0,024(1)
O 9	0,6037(5)	0,9943(5)	0,8748(5)	0,0157(8)
O 10	0,1854(6)	0,9200(6)	0,2471(5)	0,0216(9)
O 11	0,8167(5)	0,2890(5)	0,9403(5)	0,0171(8)
O 12	0,9252(6)	0,4726(6)	0,2027(5)	0,0252(9)
O 13	0,3582(6)	0,5733(5)	0,0309(5)	0,0166(8)
O 14	0,6499(5)	0,2045(4)	0,1020(4)	0,0130(7)
H 1	0,083(7)	0,938(8)	0,195(7)	0,010
H 2	0,526(8)	0,752(7)	0,377(7)	0,010

Tab. 8. Atomlageparameter und isotrope Temperaturfaktoren von BaH<sub>2</sub>Si(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (Standardabweichungen in Klammern)

Atom Nr.	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Ba 1	0	0	0	0,0134(2)
Si 1	0	0	0,5	0,0066(4)
P 1	0,5860(3)	0,8298(2)	0,3349(2)	0,0059(3)
P 2	0,9037(3)	0,4372(2)	0,2614(2)	0,0076(3)
O 1	0,4862(8)	0,9082(6)	0,1715(4)	0,0116(8)
O 2	0,8500(8)	0,9236(6)	0,3526(4)	0,0091(8)
O 3	0,6459(8)	0,1478(6)	0,5382(4)	0,0088(6)
O 4	0,7107(8)	0,5737(6)	0,3726(4)	0,0116(8)
O 5	0,9271(8)	0,7722(6)	0,6370(4)	0,0085(8)
O 6	0,8885(8)	0,4390(6)	0,8358(4)	0,0119(8)
O 7	0,6801(9)	0,3874(7)	0,1640(5)	0,0143(9)
H 1	0,467(9)	0,462(9)	0,164(7)	0,018

[1] S. M. Stichov, N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1962**, *143*, 951–954.

[2] A. E. Ringwood, *Advances in Earth Sciences* (Ed.: P. Hurley), Cambridge, MIT Press, **1966**, S. 357–398.

[3] A. F. Reid, A. E. Ringwood, *J. Solid State Chem.* **1969**, *1*, 6–9.

- [4] E. Tillmanns, W. Gebert, W. H. Baur, *J. Solid State Chem.* **1973**, *7*, 69–84.
- [5] H. Mayer, *Monatsh. Chem.* **1974**, *105*, 46–54.
- [6] A. Durif, J. C. Guitel, M. T. Averbuch-Pouchot, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1976**, *52*, 2957–2960.
- [7] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer Verlag, Berlin, **1980**.
- [8] I. D. Brown in *Structure and Bonding in Crystals* (Ed.: M. O'Keeffe, A. Navrotsky), Academic Press, New York, **1981**, Bd. 2, S. 1–30.
- [9] B. L. Phillips, D. A. Howell, R. J. Kirkpatrick, T. Gasparik, *Am. Mineral.* **1977**, *7–8*, 704–712.
- [10] W. H. Bauer, A. A. Khan, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1971**, *27*, 2133.
- [11] H. Mayer, *Monatsh. Chem.* **1974**, *105*, 46–54.
- [12] H. Horiuchi, E. Ito, D. J. Weidner, *Am. Mineral.* **1987**, *72*, 357.
- [13] J. A. Speer, G. V. Gibbs, *Am. Mineral.* **1976**, *61*, 238.
- [14] E. Tillmanns, W. Gebert, W. H. Baur, *J. Solid State Chem.* **1973**, *7*, 69–84.
- [15] T. L. Wedding, B.H.W.S. deJong, W. S. Veeman, B. G. Aitken, *Nature (London)* **1985**, *318*, 353.
- [16] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57373, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

[33/94]