

Die Kristallstruktur von BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>VON EKKEHART TILLMANN\*  

Institut für Mineralogie der Ruhr-Universität, Lehrstuhl für Kristallographie, 463 Bochum, Deutschland

(Eingegangen am 12. August 1968)

BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>, a new compound in the system BaO-TiO<sub>2</sub>, crystallizes in the monoclinic system with  $a=7.67$ ,  $b=14.02$ ,  $c=7.52$  Å, space group  $P2_1/n$ ,  $Z=4$ . Least-squares refinement resulted in  $R=0.112$  with 1498 observed photographic data. The structure consists of six close-packed layers of barium and oxygen ions. The sequence of the layers in the  $b$ -axial direction is  $BABCAC$ . Layers  $B$  and  $C$  consist each of one barium to seven oxygen ions, layers  $A$  of eight oxygen ions. Titanium ions are in octahedral coordination.

## Einleitung

Bei Temperversuchen im System BaO-TiO<sub>2</sub> wurde eine bisher unbekannt Verbindung gefunden, die nach Untersuchungen mit der Elektronen-Mikrosonde die chemische Formel BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub> hat. Die Kristallstruktur dieser Verbindung wurde bestimmt, weil ihre kristallographischen Konstanten und morphologischen Eigenschaften einige interessante Unterschiede zu anderen bekannten Barium- und Alkalititanaten zeigten.

## Experimentelles

Press-Tabletten aus Material der Zusammensetzung BaO.4TiO<sub>2</sub> wurden bei Temperaturen von 1400 bis 1500°C erhitzt. Beim Abschrecken entstand ein poröser Schmelzkuchen, in dem an der Oberfläche und in Hohlräumen neben Rutil-Kristallen wenige kleine Kristalle unbekannter Zusammensetzung gewachsen waren. Eine Analyse mit der Elektronen-Mikrosonde, bei

der als Standard Kristalle von BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> benutzt wurden, ergab ein Barium-Titan-Verhältnis von 1:5. Die farblosen Kristalle sind vorwiegend plattig parallel (010).

Einkristall-Untersuchungen zeigten, dass BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub> monoklin kristallisiert mit den Gitterkonstanten

$$\begin{aligned} a &= 7,67 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 14,02 \pm 0,03 \\ c &= 7,52 \pm 0,02 \\ \beta &= 98,33 \pm 0,07^\circ \end{aligned}$$

Die Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>, damit ergibt sich die berechnete Dichte zu  $\rho(\text{calc})=4,58 \text{ g.cm}^{-3}$ . Die systematischen Auslöschungen führen zu der Raumgruppe  $P2_1/n$ .

Zur Messung der Reflexdaten wurden zwei prismatische, nach der  $c$ -Achse gestreckte Kristalle benutzt. Kristall 1 hatte die Abmessungen  $0,03 \times 0,03 \times 0,12$  mm, während der zweite mit  $0,06 \times 0,05 \times 0,21$  mm etwas grösser und mikroskopisch nicht ganz einwandfrei war. Von Kristall 1 wurden mit einer integrierenden Präzessionskamera (Ag K $\alpha$ -Strahlung) nach der 'multiple exposure'-Methode Aufnahmen der 0. bis 4.

\* Gegenwärtige Anschrift: University of Illinois at Chicago Circle, Department of Geology, Chicago, Illinois 60680, U.S.A.

Tabelle 1. Parameter in der Raumgruppe  $P2_1/n$ 

Alle Atome in der allgemeinen Punktlage 4(e).

	$x$	$\sigma(x) \cdot 10^4$	$y$	$\sigma(y) \cdot 10^4$	$z$	$\sigma(z) \cdot 10^4$	$B$	$\sigma(B) \cdot 10^2$
Ba	0,2329	(02)	0,0826	(01)	0,2008	(02)	1,23 Å <sup>2</sup>	(02) Å <sup>2</sup>
Ti(1)	0,1899	(06)	0,3268	(03)	0,9519	(06)	0,95	(06)
Ti(2)	0,3431	(06)	0,3379	(03)	0,3677	(06)	0,91	(06)
Ti(3)	0,5722	(06)	0,3245	(03)	0,0843	(06)	0,96	(06)
Ti(4)	0,9491	(06)	0,3385	(03)	0,2443	(06)	0,97	(06)
Ti(5)	0,2308	(06)	0,9913	(03)	0,7533	(08)	1,02	(06)
O(1)	0,9968	(23)	0,2505	(12)	0,0133	(24)	1,27	(26)
O(2)	0,1277	(23)	0,2581	(13)	0,3913	(25)	1,27	(26)
O(3)	0,2462	(22)	0,2406	(12)	0,7671	(22)	1,10	(25)
O(4)	0,3720	(20)	0,2594	(11)	0,1409	(22)	0,83	(23)
O(5)	0,7687	(21)	0,4087	(12)	0,0655	(23)	1,13	(24)
O(6)	0,0824	(22)	0,4146	(13)	0,8057	(24)	1,20	(24)
O(7)	0,8975	(23)	0,4247	(13)	0,3950	(24)	1,32	(25)
O(8)	0,5269	(20)	0,4137	(12)	0,2768	(21)	0,89	(21)
O(9)	0,4101	(22)	0,4025	(11)	0,9176	(23)	1,05	(24)
O(10)	0,1631	(22)	0,3952	(12)	0,1711	(24)	1,12	(25)
O(11)	0,3328	(24)	0,4266	(13)	0,5399	(25)	1,54	(28)

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Struktur Faktoren von BaTi5O11

Table with 16 columns: h, k, l, F(O), F(C), h, k, l, F(O), F(C), h, k, l, F(O), F(C), h, k, l, F(O), F(C). It contains a grid of numerical data representing structure factors for various hkl reflections.



Tabelle 2 (Fort.)

M	K	L	F(O)	F(C)	M	K	L	F(O)	F(C)	M	K	L	F(O)	F(C)	M	K	L	F(O)	F(C)	M	K	L	F(O)	F(C)	
-4	10	4	(1400)	-18.9	0	8	3	51.0	-53.3	1	1	7	61.7	63.3	1	10	-1	(1300)	-9.1	7	2	7	38.2	39.7	
-6	11	4	326.1	38.7	0	9	3	54.6	-56.6	1	1	8	36.1	29.2	1	10	5	(1671)	9.7	2	2	9	(1873)	-4.2	
-6	12	4	76.5	-73.1	0	10	3	36.0	-38.1	1	1	9	(1972)	-4.8	1	10	6	(1781)	12.5	2	2	9	46.5	-67.5	
-6	13	4	(1524)	-5.2	0	11	3	80.6	-82.3	1	1	10	(2074)	12.4	1	10	7	55.7	-48.7	2	2	10	(2090)	-19.9	
-6	14	4	39.9	-34.0	0	12	3	(1521)	20.5	1	2	-11	35.9	37.8	1	10	8	46.7	-34.6	2	2	-11	(2171)	16.4	
-6	15	4	71.4	-65.2	0	13	3	69.6	-74.2	1	2	-10	87.5	-89.5	1	10	9	31.2	-10.2	2	2	-10	(2252)	-12.4	
-7	1	4	15.6	31.2	0	14	3	88.2	-9.3	1	2	-9	55.6	-55.6	1	11	-9	(2033)	-9.0	2	2	-9	37.4	-39.0	
-7	2	4	22.2	-20.5	0	15	3	(1681)	18.6	1	2	-8	50.3	38.8	1	11	-8	38.2	-28.3	2	2	-8	73.9	70.2	
-7	3	4	47.1	-49.5	0	16	3	57.8	52.3	1	2	-7	46.8	41.9	1	11	-7	44.7	-33.7	2	2	-7	(1653)	9.5	
-7	4	4	111.7	-115.4	0	17	3	32.5	27.7	1	2	-6	41.7	34.8	1	11	-6	51.0	47.3	2	2	-6	141.1	-179.7	
-7	5	4	40.2	-37.7	0	18	3	38.8	32.3	1	2	-5	(1811)	3.4	1	11	-5	32.7	27.4	2	2	-5	44.8	-47.5	
-7	6	4	(1344)	6.5	0	19	3	39.9	28.6	1	2	-4	22.1	-16.8	1	11	-4	(1381)	-4.7	2	2	-4	68.1	87.4	
-7	7	4	47.3	-46.1	0	20	3	58.0	79.0	1	2	-3	58.5	-80.3	1	11	-3	(1381)	8.5	2	2	-3	(703)	-8.7	
-7	8	4	113.4	114.1	0	1	4	59.7	58.8	1	2	-2	135.9	169.8	1	11	4	(1611)	20.5	2	2	1	(1411)	-15.1	
-7	9	4	42.7	-37.6	0	2	4	65.0	73.7	1	2	-1	101.6	-116.9	1	11	5	79.2	88.8	2	2	0	66.7	4.9	
-7	10	4	(1581)	12.1	0	3	4	88.2	-2.2	1	2	0	(1049)	-10.9	1	11	6	88.6	-96.3	2	2	0	(1744)	-0.2	
-7	11	4	45.2	41.0	0	4	4	28.1	29.1	1	2	4	75.0	-97.4	1	11	7	56.5	-57.7	2	2	4	36.3	-33.2	
-7	12	4	(1581)	10.7	0	5	4	40.9	40.6	1	2	5	25.8	-76.6	1	11	8	(2011)	21.1	2	2	5	74.0	77.6	
-7	13	4	(1622)	-0.2	0	6	4	(1321)	-5.4	1	2	6	(1611)	-13.1	1	11	9	(2051)	11.4	2	2	6	10.1	-1.7	
-7	14	4	(1673)	-12.8	0	7	4	52.8	-48.4	1	2	7	78.7	-81.5	1	12	-9	65.8	-37.3	2	2	-9	66.7	4.9	
-7	15	4	(1722)	-17.8	0	8	4	17.6	18.6	1	2	8	55.3	54.2	1	12	-8	(1901)	-4.8	2	2	-8	45.2	-44.5	
-7	16	4	54.1	-46.4	0	9	4	76.2	-75.3	1	2	9	53.9	52.6	1	12	-7	47.9	36.8	2	2	-7	63.3	41.8	
-8	1	4	(1371)	15.4	0	10	4	33.4	34.5	1	2	10	48.5	-42.8	1	12	-6	(1831)	-9.2	2	2	-6	55.5	-54.0	
-8	2	4	84.6	91.0	0	11	4	42.7	-31.9	1	2	-9	19.6	-45.7	1	12	-5	63.3	-36.3	2	2	-9	(1627)	5.3	
-8	3	4	29.8	21.2	0	12	4	42.7	47.6	1	2	-8	48.7	-35.8	1	12	5	106.9	125.8	2	2	-8	106.5	123.3	
-8	4	4	(1401)	9.9	0	13	4	39.2	37.9	1	2	-8	(1841)	9.0	1	12	6	(1851)	-16.1	2	2	-8	74.2	79.2	
-8	5	4	(1431)	9.8	0	14	4	41.1	37.7	1	2	-7	66.6	68.1	1	12	7	42.3	-29.0	2	2	-7	30.4	-26.0	
-8	6	4	56.1	-61.3	0	15	4	51.4	49.7	1	2	-6	(1581)	-17.1	1	12	8	(2011)	16.3	2	2	-6	50.4	-54.7	
-8	7	4	(1481)	10.0	0	16	4	10.4	10.7	1	2	-5	93.2	-105.7	1	12	-8	26.8	-26.3	2	2	-5	43.6	41.2	
-8	8	4	(1531)	-9.8	0	17	4	26.2	-27.7	1	2	5	79.1	-102.3	1	12	-7	37.7	23.4	2	2	5	73.0	-62.9	
-8	9	4	(1581)	-11.9	0	18	4	(1381)	-0.1	1	2	6	(1631)	-1.1	1	12	-6	60.3	63.4	2	2	6	34.4	-29.3	
-8	10	4	46.8	42.1	0	19	4	(1391)	1.3	1	2	7	73.5	68.2	1	12	-5	54.6	-44.1	2	2	-5	57.4	40.9	
-8	11	4	(1621)	-7.8	0	20	4	72.6	-78.8	1	2	8	(1871)	19.0	1	12	-4	(1841)	-17.4	2	2	-4	(616)	-67.3	
-8	12	4	32.1	31.7	0	21	4	(1431)	9.1	1	2	9	(1911)	-19.8	1	12	-3	55.3	-58.3	2	2	-3	33.9	34.8	
-9	1	4	27.3	18.9	0	22	4	92.7	-96.4	1	2	10	(2051)	-14.6	1	12	6	(1891)	-11.1	2	2	-8	(1831)	-11.1	
-9	2	4	113.4	111.6	0	23	4	(1491)	-17.7	1	2	11	(2081)	-22.5	1	12	7	41.7	31.6	2	2	-7	29.7	-28.6	
-9	3	4	(1511)	8.8	0	24	4	(1531)	2.2	1	2	-10	(2031)	-3.9	1	12	8	(2031)	14.5	2	2	-6	24.1	-66.7	
-9	4	4	(1561)	10.0	0	25	4	(1581)	8.0	1	2	-9	58.6	67.2	1	12	-7	(1981)	14.4	2	2	-6	83.5	-67.3	
-9	5	4	(1611)	22.0	0	26	4	86.8	86.8	1	2	-8	58.6	67.2	1	12	-6	(1931)	14.4	2	2	-5	(1281)	-25.6	
-9	6	4	(1561)	4.4	0	27	4	(1651)	-19.3	1	2	-7	(1731)	2.9	1	12	-5	(1911)	1.0	2	2	-5	83.2	95.3	
-9	7	4	43.4	36.4	0	28	4	57.9	43.9	1	2	-6	47.2	-52.4	1	12	-4	(1831)	16.1	2	2	-4	46.1	-41.7	
-9	8	4	31.2	-26.2	0	29	4	(1711)	-17.0	1	2	-5	25.6	-15.8	1	12	-3	(1891)	-4.6	2	2	-3	52.7	45.8	
-9	9	4	(1621)	5.1	0	30	4	(1771)	2.5	1	2	-4	(1821)	-12.8	1	12	-2	(1951)	-11.0	2	2	-2	61.4	-59.6	
-9	10	4	(1671)	-84.6	0	31	4	80.9	-84.1	1	2	-3	6	28.4	-30.5	1	12	-1	41.5	-34.9	2	2	-1	33.4	-33.4
-9	11	4	(1711)	-74.5	0	32	4	62.1	-54.5	1	2	-2	(1761)	-11.2	1	12	0	(1911)	-16.9	2	2	-1	(2101)	1.3	
-9	12	4	(1751)	-0.2	0	33	4	(1491)	8.6	1	2	-1	8	45.6	37.6	1	12	1	50.0	-51.4	2	2	-1	10.6	68.2
-9	13	4	34.6	31.3	0	34	4	173.2	-113.6	1	2	0	(1681)	-1.3	1	12	2	(2051)	4.8	2	2	0	(616)	-67.3	
-9	14	4	70.7	62.8	0	35	4	(1811)	-1.4	1	2	1	10	(2061)	-1.7	1	12	-1	(2051)	1.2	2	2	-8	(1701)	-62.3
-10	1	4	49.6	-49.9	0	36	4	41.9	-41.1	1	2	-10	(2011)	10.4	1	12	-2	45.7	32.7	2	2	-8	(1701)	-22.6	
-10	2	4	(1611)	14.0	0	37	4	89.9	-100.0	1	2	-9	60.1	-56.9	1	12	-1	(1951)	-4.0	2	2	-7	60.5	-59.6	
-10	3	4	40.4	-37.0	0	38	4	44.7	38.4	1	2	-8	48.8	41.8	1	12	-1	42.1	-28.6	2	2	-6	24.1	-22.8	
-10	4	4	(1621)	-6.8	0	39	4	(1501)	5.5	1	2	-7	30.2	26.2	1	12	0	(1911)	7.7	2	2	-5	47.1	45.8	
-10	5	4	(1661)	23.2	0	40	4	60.1	57.7	1	2	-6	65.1	-73.6	1	12	-1	(1681)	11.8	2	2	-4	(831)	-7.7	
-10	6	4	(1681)	-12.9	0	41	4	(1641)	-4.5	1	2	-5	42.0	-52.8	1	12	2	(1721)	15.1	2	2	-3	(1311)	6.0	
-10	7	4	56.1	50.1	0	42	4	62.3	52.4	1	2	-4	(1601)	-10.4	1	12	3	76.7	-71.8	2	2	-2	(1491)	1.3	
-10	8	4	(1701)	23.9	0	43	4	54.0	-44.2	1	2	-3	55.0	-67.1	1	12	4	6	(1851)	6.3	2	2	-1	(616)	-67.3
-10	9	4	(1741)	-17.7	0	44	4	(1741)	-17.7	1	2	-2	(1511)	-22.0	1	12	5	37.7	52.7	2	2	0	(1781)	-16.6	
-10	10	4	(1781)	-18.8	0	45	4	(1771)	-18.8	1	2	-1	6	57.0	78.3	1	12	6	(2061)	7.4	2	2	0	(831)	-7.7
-10	11	4	30.1	-29.4	0	46	4	87.5	-72.4	1	2	0	(1781)	0.0	1	12	-7	(2041)	2.4	2	2	0	(2021)	-3.5	
-10	12	4	(1801)	-12.1	0	47	4	27.5	-25.1	1	2	1	8	56.7	-61.1	1	12	-6	44.4	-37.5	2	2	0	49.2	-49.2
-10	13	4	46.0	-42.9	0	48	4	112.0	-118.4	1	2	2	(1811)	-16.5	1	12	-5	60.7	-58.1	2	2	-1	(2071)	-7.4	
-11	1	4	(1721)	-6.8	0	49	4	82.2	-76.7	1	2	3	(2051)	9.8	1	12	-4	(1871)	-14.2	2	2	-1	34.9	34.8	
-11	2	4	(1761)	-21.6	0	50	4	27.7	24.2	1	2	4	(2041)	-16.2	1	12	-3	(1781)	7.4	2	2	-1	(1861)	13.7	
-11	3	4	(1741)	-21.6	0	51	4	77.3	80.6	1	2	5	91.7	-42.7	1	12	-2	(1791)	20.1	2	2	-1	77.4	87.1	
-11	4	4	(1951)	-11.2	0	52	4	(1641)	-9.																

Tabelle 2 (Fort.)

Table with 16 columns: h, k, l, F(hkl), F(hkl), h, k, l, F(hkl), F(hkl), h, k, l, F(hkl), F(hkl), h, k, l, F(hkl), F(hkl). It contains a list of reflections and their corresponding intensity values.

Schicht um [100] und der 0. Schicht um [010] gemacht. Eine integrierende Weissenberg-Kamera (Mo  $K\alpha$ -Strahlung) lieferte von demselben Kristall Aufnahmen der 0. bis 2. Schicht um [001] und Kristall 2 Aufnahmen der 3. und 4. Schicht um [001]. Eine Extinktions- und Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen. Insgesamt wurden 1498 von Null verschiedene, unabhängige Intensitäten gemessen (bis  $\sin \theta/\lambda \sim 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ ), für 806 nicht beobachtete Reflexe wurden nach Hamilton (1955) theoretische Werte eingeführt.

Es wurden folgende Streukurven verwendet:  $f(\text{Ba}^{2+})$  von Pauling & Sherman (1932),  $f(\text{Ti}^{4+})$  von Qurashi (1954) und  $f(\text{O}^{2-})$  von Berghuis, Haanappel, Potters, Loopstra, MacGillavry & Veenendaal (1955).

### Strukturbestimmung und Verfeinerung

Zweidimensionale Pattersonsynthesen nach [100] und [001] ergaben die Lage der Barium- und eines Teils der Titan-Ionen. Aus einer dreidimensionalen Pattersonsynthese konnten dann die ungefähren Ortsparameter der restlichen Titan-Ionen und der Sauerstoff-Ionen O(1)–O(7) bestimmt werden. Aus diesen Parametern ergab sich bei theoretischer Einführung der Sauerstoff-Ionen O(8)–O(11), deren Lage sich aus der Pattersonsynthese nicht eindeutig festlegen liess, ein Strukturmodell, das durch zwei anschließende Zyklen von

Strukturfaktorrechnungen und Fouriersynthesen bestätigt werden konnte.

Die Verfeinerung der Parameter wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate mit den 1498 beobachteten Reflexdaten durchgeführt. Nach vier Zyklen betrug der  $R$ -Wert 0,19 und es zeigte sich, dass von den an Kristall 1 gemessenen Daten fast alle starken Reflexe zu schwach beobachtet waren. Im weiteren Verlauf der Verfeinerung wurden diese 39 wahrscheinlich extinktionsgeschädigten Reflexe aus der Rechnung ausgeschlossen, allen anderen wurde gleiches Gewicht gegeben. In drei weiteren Zyklen fiel  $R$  auf 0,099.

Für alle 1498 beobachteten Reflexe (einschliesslich der durch Extinktion verfälschten), beträgt der  $R$ -Wert 0,112, für die Gesamtzahl von 2304 Daten ist er 0,156. Tabelle 1 zeigt die Ortsparameter der einzelnen Atome mit ihren Standardabweichungen und den  $B$ -Werten der isotropen Temperaturfaktoren, Tabelle 2 die beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren von  $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ , bezogen auf vier Formeleinheiten. Unbeobachtete Reflexe sind eingeklammert; die 39 wahrscheinlich durch Extinktion verfälschten Reflexe sind durch einen Stern gekennzeichnet.

Eine Liste der wichtigsten interatomaren Abstände enthält Tabelle 3, die Ti–O- und Ba–O-Abstände sind jeweils mit einem Fehler von 0,02 Å, die O–O-Abstände mit einem Fehler von 0,03 Å behaftet.

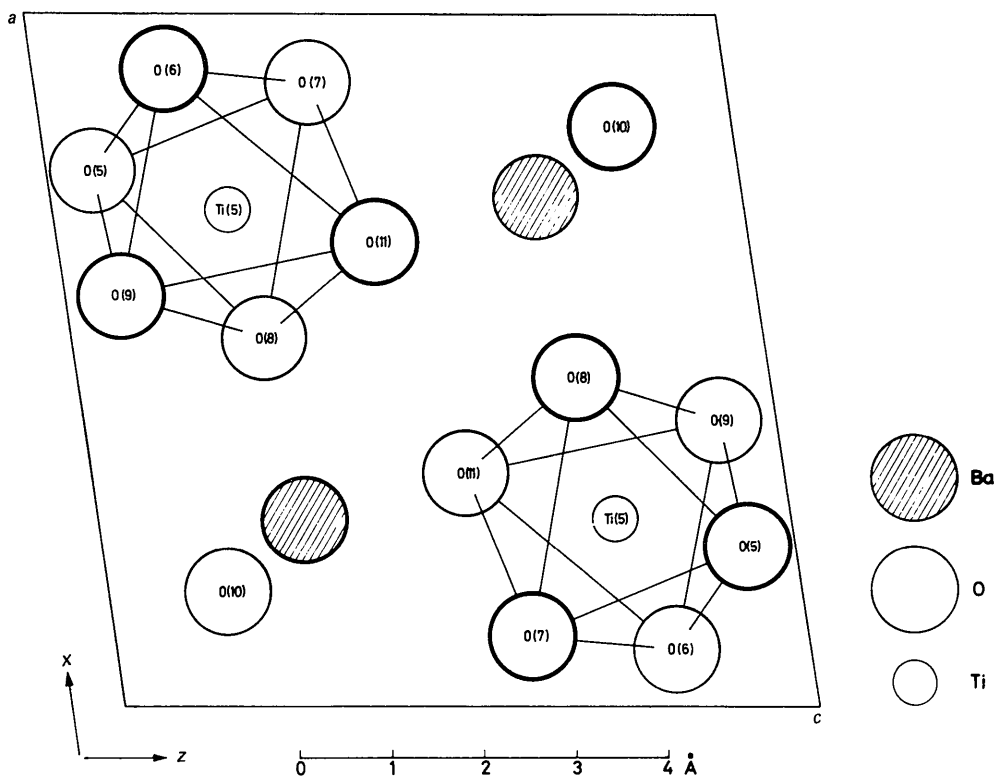


Fig. 1. Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ . Projektion nach [010]. Dick gezeichnete Atome liegen in der Schicht C ( $y \sim 7/12$ ), dünn gezeichnete in der Schicht B ( $y \sim 5/12$ ). Ti in  $y \sim 6/12$ .

Tabelle 3. *Interatomare Abstände*

Ti(1)—O(1)	1,94 Å	O(1)—O(8)	2,93 Å	O(5)—O(9)	2,83 Å	Ti(5)—O(11)	1,92 Å
O(3)	1,94	O(1)—O(11)	2,80	O(8)—O(9)	2,74	O(5)—O(6)	2,84
O(4)	2,07	O(2)—O(4)	2,84			O(5)—O(7)	2,54
O(6)	1,77	O(2)—O(10)	2,57	Ti(4)—O(1)	2,20	O(5)—O(8)	2,62
O(9)	2,04	O(2)—O(11)	2,97	O(2)	1,98	O(5)—O(9)	3,00
O(10)	1,94	O(4)—O(8)	2,61	O(3)	1,94	O(6)—O(7)	2,73
O(1)—O(3)	2,84	O(8)—O(10)	2,81	O(5)	2,04	O(6)—O(9)	2,53
O(1)—O(4)	2,91	O(8)—O(11)	2,65	O(7)	1,74	O(6)—O(11)	2,97
O(1)—O(6)	2,90	O(10)—O(11)	2,93	O(10)	1,97	O(7)—O(8)	2,85
O(1)—O(10)	2,59	O(4)—O(10)	2,52	O(1)—O(2)	2,88	O(7)—O(11)	2,82
O(3)—O(4)	2,84			O(1)—O(3)	2,91	O(8)—O(9)	3,04
O(3)—O(6)	2,78	Ti(3)—O(2)	1,95	O(1)—O(5)	2,88	O(8)—O(11)	2,76
O(3)—O(9)	2,75	O(3)	1,99	O(1)—O(10)	2,59	O(9)—O(11)	2,93
O(4)—O(9)	2,66	O(4)	1,88	O(2)—O(3)	2,94		
O(4)—O(10)	2,52	O(5)	1,94	O(2)—O(7)	2,94	Ba—O(5)	2,72
O(6)—O(9)	2,53	O(8)	1,98	O(2)—O(10)	2,57	Ba—O(6)	2,68
O(6)—O(10)	2,74	O(9)	1,97	O(3)—O(5)	2,61	Ba—O(7)	2,78
O(9)—O(10)	2,88	O(2)—O(3)	2,87	O(3)—O(7)	2,70	Ba—O(8)	3,34
		O(2)—O(4)	2,92	O(5)—O(7)	2,54	Ba—O(9)	3,16
Ti(2)—O(1)	1,94	O(2)—O(5)	2,82	O(5)—O(10)	3,01	Ba—O(11)	3,13
O(2)	2,02	O(2)—O(9)	2,83	O(7)—O(10)	2,85	Ba—O(1)	3,18
O(4)	2,07	O(3)—O(4)	2,89			Ba—O(2)	3,01
O(8)	1,97	O(3)—O(5)	2,61	Ti(5)—O(5)	2,04	Ba—O(4)	2,76
O(10)	2,04	O(3)—O(8)	2,74	O(6)	1,89	Ba—O(8)	3,12
O(11)	1,80	O(4)—O(8)	2,61	O(7)	1,94	Ba—O(10)	2,87
O(1)—O(2)	2,84	O(4)—O(9)	2,66	O(8)	2,08	Ba—O(11)	2,84
O(1)—O(4)	2,82	O(5)—O(8)	2,62	O(9)	1,99		

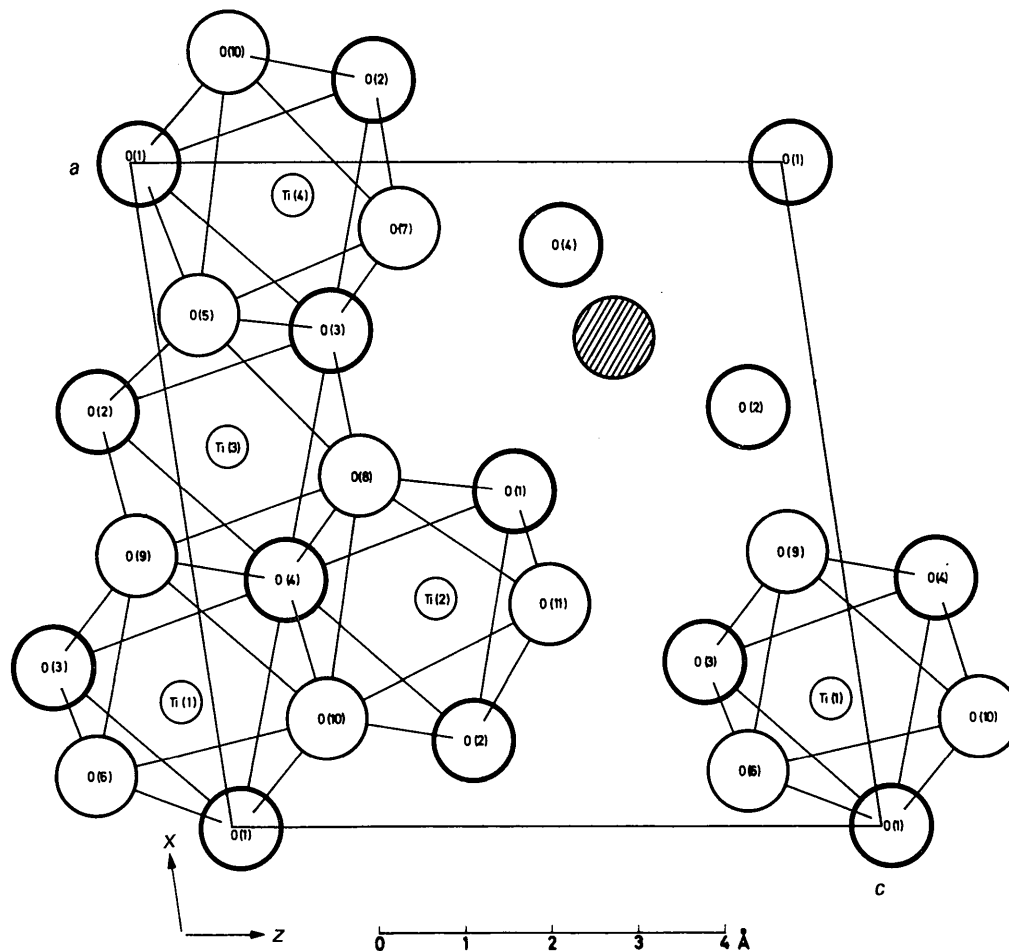


Fig. 2. Ausschnitt aus der Struktur von BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>. Projektion nach [010]. Wie in Fig. 1 liegen dünn gezeichnete Atome in der Schicht B ( $y \sim 5/12$ ), dick gezeichnete liegen in der Schicht A ( $y \sim 3/12$ ). Ti in  $y \sim 4/12$ .

### Beschreibung der Struktur

Die Struktur von  $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$  ist aufgebaut aus dichtest gepackten Ebenen, die von Sauerstoff- und Barium-Ionen besetzt werden. Eine Elementarzelle enthält sechs Schichten parallel (010) mit der Schichtfolge *BABCAC*. Davon enthalten die *A*-Schichten je acht Sauerstoff-Ionen, während die *B*- und *C*-Schichten je ein Barium und sieben Sauerstoff-Ionen enthalten. In oktaedrischen Lücken zwischen den *A*- und *B*- bzw. *A*- und *C*-Schichten befinden sich die Titan-Ionen (1)–(4). Die beiden Schichtpakete *BAB* und *CAC* werden durch die *Ti*(5) verknüpft, die ebenfalls oktaedrische Koordination haben. Fig. 1 zeigt die Lage der *Ti*(5)-Ionen zwischen den Schichten *B* ( $y \sim 5/12$ ) und *C* ( $y \sim 7/12$ ), Fig. 2 *Ti*(1)–(4) zwischen den Schichten *A* ( $y \sim 3/12$ ) und *B* ( $y \sim 5/12$ ). Das Barium-Ion ist, wie es einer dichtesten Kugelpackung entspricht, von zwölf Sauerstoff-Ionen umgeben. Allerdings ist es aus dem Zentrum dieses Koordinationspolyeders verschoben, so dass drei kurze und drei lange Abstände zu den sechs Nachbarn in gleicher Ebene auftreten. Bestimmend für die Lage der Sauerstoff-Ionen und damit für die Ver-

zerrung der Kugelpackung ist die Verknüpfung der  $\text{Ti}^{4+}$ -Oktaeder untereinander.

Die Oktaeder sind innerhalb der Struktur so angeordnet, dass sie Zickzack-Ketten bilden, die sich in der Ebene (010) unter einem Winkel von  $20^\circ$  zur *a*-Achse fortsetzen. Die Grundeinheit dieser Kette bilden die vier Oktaeder um *Ti*(1)–(4), in der Reihenfolge *Ti*(2), *Ti*(4), *Ti*(3), *Ti*(1). Sie sind jeweils über eine gemeinsame Kante verbunden; fortgeführt wird die Kette dann mit dem *Ti*(2)-Oktaeder, das an den vorhergehenden Kettenabschnitt, wie es Fig. 2 zeigt, über gemeinsame Kanten mit dem *Ti*(3)- und dem *Ti*(1)-Oktaeder geknüpft ist. Die seitliche Verbindung zur nächsten parallelen Kette bilden die *Ti*(5)-Oktaeder durch eine gemeinsame Ecke mit dem *Ti*(2)- und eine gemeinsame Kante mit dem *Ti*(1)-Oktaeder, Fig. 3 zeigt diese Anordnung in einer idealisierten Darstellung.

In Richtung der *b*-Achse wird aus zwei Ketten über gemeinsame Ecken eine Doppelkette gebildet, wie sie in Fig. 4 dargestellt ist. Die Verknüpfung zur nächsten Doppelkette in *b*-Richtung erfolgt wieder durch die *Ti*(5)-Oktaeder, die zwei gemeinsame Kanten mit der einen und eine gemeinsame Kante mit der anderen Doppelkette haben. Bei dieser Anordnung entstehen Hohlräume (Fig. 3), in denen sich die Barium-Ionen befinden. Die Kristallstruktur von  $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$  zeigt einige Unterschiede zu den Strukturen einer ganzen Reihe von Verbindungen mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung. Während bei vielen anderen Barium- und Alkalititanaten die Anordnung der  $\text{Ti}^{4+}$ -Oktaeder den Aufbau der Elementarzelle und die morphologische Ausbildung der Kristalle bestimmt, ist im vorliegenden Fall der Einfluss der dichtesten Kugelpackung massgeblich.

So haben zum Beispiel  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  (Lukaszewicz & Trzebiatowski, 1955; Harrison, 1956),  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  (Harrison, 1956; Lukaszewicz, 1957),  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (Andersson & Wadsley, 1961),  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{Rb}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  (Andersson & Wadsley, 1962) und  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  (Berry, Aftandilian, Gilbert, Meibohm & Young, 1960; Cid-Dresdner & Buerger, 1962) jeweils eine kurze Gitterkonstante von ungefähr 4 Å, die dem Abstand von Spitze zu Spitze eines Oktaeders entspricht. Die Grundeinheit dieser Strukturen besteht aus zwei oder drei Oktaedern, die über gemeinsame Kanten zu einer meist linearen Gruppe verbunden sind. Diese Gruppe wiederholt sich zickzackförmig in Richtung der kurzen Gitterkonstante. Auf diese Weise entstehen in dieser Richtung unendliche Zickzack-Ketten von Oktaedern und daraus erklärt sich der Habitus der Kristalle, die immer nadelig in Kettenrichtung sind. Auch beim  $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$  steht die Morphologie der Kristalle mit der Struktur im Einklang und kennzeichnet dadurch den Unterschied zu den genannten Barium- und Alkalititanaten. Die Kristalle von  $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$  sind plattig ausgebildet, parallel zu den dichtest besetzten Ebenen. Hier liegt eine gewisse Ähnlichkeit zur hexagonalen Hochtemperatur-Modifikation des  $\text{BaTiO}_3$  vor (Megaw, 1946; Burbank & Evans, 1948), die ebenfalls plattig kristallisiert, paral-

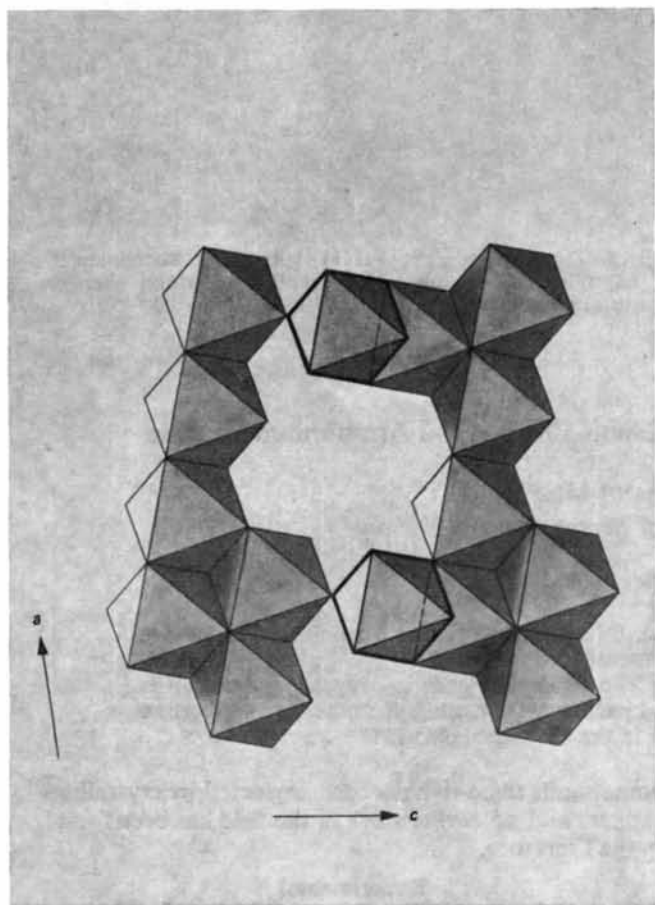


Fig. 3. Verknüpfung der einzelnen parallelen Ketten in der Ebene (010) durch die darüberliegenden, dick eingezeichneten *Ti*(5)-Oktaeder.



l zu den mit Barium- und Sauerstoff-Ionen dichtest besetzten Ebenen.

Herrn Professor Dr O.W. Flörke danke ich vielmals für die Anregung zu dieser Arbeit, Dr K. Sahl, Dr K. Hanke und Dr V. Kupcik danke ich für viele klärende Diskussionen. Die Rechnungen wurden auf einer IBM 7040-Anlage in Göttingen und einer IBM 360/50-Anlage in Münster durchgeführt. Programme stellten Dr P. Süsse, Dr K. Sahl, Dr V. Kupcik, B. Neukäter und Frl H. v. Mertens zur Verfügung. Herrn Dr Schneider, Göttingen, danke ich für die Analyse mit der Mikrosonde.

#### Literatur

- ANDERSSON, S. & WADSLY, A. D. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1245.  
 ANDERSSON, S. & WADSLY, A. D. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 194.  
 BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955) *Acta Cryst.* **8**, 478.  
 BERRY, K. L., AFTANDILIAN, V. D., GILBERT, W. W., MEIBOHM, E. P. H. & YOUNG, H. S. (1960). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **14**, 231.  
 BURBANK, R. D. & EVANS, H. T. JR. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 330.  
 CID-DRESDNER, H. & BUERGER, M. J. (1962). *Z. Kristallogr.* **117**, 411.  
 HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.  
 HARRISON, F. W. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 198.  
 HARRISON, F. W. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 495.  
 LUKASZEWICZ, K. (1957). *Roczn. Chem.* **31**, 1111.  
 LUKASZEWICZ, K. & TRZEBIATOWSKI, W. (1955). *Roczn. Chem.* **29**, 942.  
 MEGAW, H. D. (1946). *Proc. Phys. Soc. (London)* **58**, 133.  
 PAULING, L. & SHERMAN, J. (1932). *Z. Kristallogr.* **81**, 1.  
 QURASHI, M. M. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 310.

*Acta Cryst.* (1969). **B25**, 1452

## The Crystal and Ionic Structures of Potassium Picrate and Ammonium Picrate

BY K. MAARTMANN-MOE

*Chemical Institute, University of Bergen, Bergen, Norway*

(Received 12 July 1968)

Crystals of potassium picrate [2,4,6-trinitrophenoxide,  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-$ ] and ammonium picrate are orthorhombic, space group *Ibca* (No. 73), with cell dimensions 13.33, 19.09, 7.14 Å, and 13.45, 19.74, 7.12 Å. Both unit cells contain eight formula units. The phenoxide carbon-oxygen bond length is found to be 1.23 Å, and the carbon(1)-carbon(2) bond lengths 1.45 Å, while the other carbon-carbon bond lengths are 1.37 Å. The bond angle at carbon(1) in the benzene ring is 111°.

### Introduction

It is known from a number of crystal structure investigations of substituted benzenes and phenols that the bond angles, and to some extent also bond lengths, within the benzene ring are influenced by the substituents. The author thought it of interest to analyse derivatives of phenols in the form of phenoxides. These

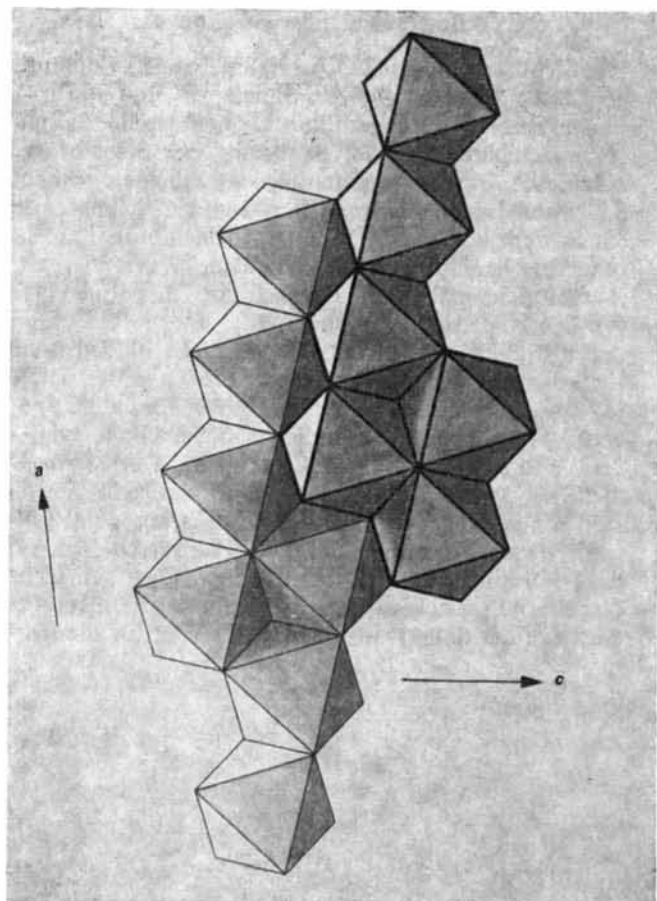


Fig. 4. Doppelkette aus zwei in *b*-Richtung übereinanderliegenden Einzelketten. Die Verknüpfung erfolgt über gemeinsame Ecken.

compounds seem to have been neglected by crystallographers and no earlier work in the field has been found in the literature.

### Experimental

Potassium picrate and ammonium picrate crystallize, in the form of long thin needles, from warm aqueous solutions of picric acid upon neutralization with potas-