

preference for model (1). The greatly simplified Debye model calculation of Sirdeshmukh & Rao (1971) at room temperature cannot be valid, because the strong excitation of the soft optical mode destroys the validity of the Debye model.

The earlier X-ray diffraction results of Niederauer & Gottlicher (1970) and Baur & Khan (1971) at room temperature shown in Table 9 for comparison give clearly larger values for the mean isotropic temperature factors. In the former work no anisotropy was observed while the anisotropy parameters $\Delta_1 U$ and $\Delta_2 U$ obtained from the latter are in fair agreement with ours.

The results obtained lend themselves to use in charge-density analysis on the basis of X-ray data. The reliability of the bond length and the anisotropy parameters will make possible a more detailed interpretation of the anisotropic features of the atomic-charge distributions independent of the uncertainty of the spherical information. Lattice-dynamical calculations and more reliable means to evaluate or remove the effect of extinction would be necessary for more accurate spherical information on the ions.

The authors GV-V and J-PV would like to thank the Institut Laue-Langevin for making the neutron measurements possible and for technical assistance and financial support. They are indebted to Professor E. F. Bertaut for his continued interest in this subject.

References

ALEKSANDROV, K. S., SHABANOVA, L. A. & ZINENKO, V. I. (1969). *Phys. Status Solidi*, **33**, 1–3.

- ALMAIRAC, R. & BENOIT, C. (1974). *J. Phys. Chem.* **7**, 2614–2648.
- BACON, G. E. (1977). *Neutron Diffraction Newsletter*, May 1.
- BAUR, W. H. & KHAN, A. A. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2133–2139.
- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
- GALTIER, M. (1978). Private communication.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1969). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
- KURKI-SUONIO, K. (1967). *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A6*, 263.
- KURKI-SUONIO, K. (1977). *Isr. J. Chem.* **16**, 115–123; 132–136.
- LEHMANN, M. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 580–584.
- NIEDERAUER, K. & GOTTLICHER, S. (1970). *Z. Angew. Phys.* pp. 16–21.
- PORTO, S. P. S., FLEURY, P. A. & DAMEN, T. C. (1967). *Phys. Rev.* **154**, 522–526.
- SCHNEIDER, J. R. (1974). *J. Appl. Cryst.* **7**, 541–554.
- SIRDESHMUKH, D. B. & RAO, M. J. M. (1971). *Phys. Status Solidi B*, **44**, 105–106.
- THORNLEY, F. R. & NELMES, R. J. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 748–757.
- VIDAL-VALAT, G. (1975). Thèse d'Etat Montpellier CNRS AO No. 11914.
- WERNER, S. A. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 665–669.
- WITH, G. DE, HARKEMA, S. & FEILS, D. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3178–3184.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1590–1593

Die Kristallstruktur von Barium Titanat $\text{Ba}_2\text{Ti}_{3,5}\text{O}_{13}$

VON WOLFGANG HOFMEISTER UND EKKEHART TILLMANN

Institut für Geowissenschaften, Postfach 3980, D-6500 Mainz, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 26. Januar 1979; angenommen am 10. April 1979)

Abstract

Barium titanate $\text{Ba}_2\text{Ti}_{3,5}\text{O}_{13}$, monoclinic, $C2/m$ with $a = 15.160$ (4), $b = 3.893$ (1), $c = 9.093$ (2) Å, $\beta = 98.6$ (1)°, $Z = 2$, $D_x = 4.670$ Mg m⁻³. The crystal structure was determined from Patterson and Fourier syntheses and refined to $R = 0.034$ for 1563 observed reflections. The Ti atoms have distorted octahedral coordination with an average Ti–O distance of 2.00 Å; the Ba atoms are coordinated by 11 O atoms (average

Ba–O distance: 2.93 Å). $\text{Ba}_2\text{Ti}_{3,5}\text{O}_{13}$ is isostructural with $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and $\text{Rb}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ with one of the three different Ti positions only partly occupied.

Einleitung

Farblose Einkristalle von $\text{Ba}_2\text{Ti}_{3,5}\text{O}_{13}$ wurden von Negas, Roth, Parker & Minor (1974) durch teilweises Aufschmelzen einer Probe der Zusammensetzung

$3\text{BaTiO}_3 \cdot \text{Li}_2\text{TiO}_3 \cdot 6\text{TiO}_2$ bei ungefähr 1503 K hergestellt. Eine Mikrosondenanalyse durch Dr. K. Abraham, Bochum, ergab ein Oxidverhältnis von $\text{BaO}:\text{TiO}_2 \approx 1:2,6$ mit $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, BaTi_4O_9 und $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ als Standards. Li_2O konnte nicht gemessen werden, allerdings war der Mittelwert für die Summe der Oxide BaO und TiO_2 aus 51 Einzelmessungen an fünf verschiedenen Kristallen nur 98,8%.

Zur Messung der Gitterkonstanten und Intensitäten wurde ein Kristallbruchstück mit den Abmessungen $0,1 \times 0,1 \times 0,07$ mm benutzt. Die Gitterkonstanten wurden mit 18 starken Reflexen ($\theta > 20^\circ$) verfeinert, die auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer ($\text{Mo } K\alpha_1$, $\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$) gemessen worden waren. Die systematischen Auslöschungen zeigten die möglichen Raumgruppen $C2$, Cm und $C2/m$, von denen sich im Laufe der Untersuchung $C2/m$ als wahrscheinlichste erwies. Insgesamt 3360 Reflexe mit $\theta \leq 30^\circ$ wurden auf dem Diffraktometer mit monochromatischer $\text{Mo } K\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) im ω - 2θ -scan vermessen, der Schwenkbereich war $\Delta\omega = (0,6 + 0,5 \text{ tg } \theta)^\circ$. Die Zählrohrapertur war vertikal invariant (4 mm) und horizontal durch den Messwinkel bestimmt $[(4 + 2 \text{ tg } \theta) \text{ mm}]$. In einer maximalen Zählzeit von 180 s waren 5000 Impulse die erstrebte Mindestintensität pro Reflex, der Untergrund wurde in einem Viertel der Messzeit auf beiden Seiten des Reflexes gemessen. Drei Standardreflexe, deren Intensität nach jeweils 60 Reflexen und deren Orientierung nach jeweils 120 Reflexen überprüft wurde, zeigten eine Messinstabilität $\Delta_m = 1/N_{\text{pk}}(\sigma_{\text{rel}}^2 - \sigma_{\text{pk}}^2)^{1/2}$ (Stout & Jensen, 1968) von 0,01.

Nach der Absorptionskorrektur [$\mu(\text{Mo } K\alpha) = 11,64 \text{ mm}^{-1}$, Transmissionsfaktoren zwischen 0,3 und 0,5] ergab die Reduzierung und Mittelung der Intensitäten 1803 unabhängige Reflexe, von denen 240 als unbeobachtet angesehen wurden ($I < 2\sigma_I$). Für drei dieser unbeobachteten Reflexe wurde F_c grösser berechnet als $(2\sigma_I)^{1/2}$, die grösste Abweichung betrug 15%.

Die Kristallstruktur wurde mit dreidimensionalen Patterson- und Fouriermethoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Nach einer Extinktionskorrektur (Zachariasen, 1963; $C = 2,0 \times 10^{-4}$) betrug der gewichtete R -Wert $R = [\sum w(\Delta F)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2} 0,046$. Der ungewichtete R -Wert war 0,034 für die 1563 beobachteten Reflexe und 0,05 für alle Reflexe.

Atomare Streufaktoren wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1968) entnommen, das Gewicht der beobachteten Strukturaktoren war $w = 1/\sigma_F^2$. Die im Verlauf der Arbeit benutzten Rechenprogramme sind von Tillmanns & Gebert (1973) angegeben worden.

Vollständige Besetzung aller Atom-Positionen hätte die nicht stöchiometrische Formel $\text{Ba}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ergeben; es war deshalb anzunehmen, dass eine der Metall-Positionen statistisch unterbesetzt sein würde. Eine

Tabelle 1. $\text{Ba}_2\text{Ti}_{5,5}\text{O}_{13}$, Atomkoordinaten in Bruchteilen der Zellkonstanten mit Standardabweichungen

Alle Atome liegen in der Spiegelebene bei $y = 0$; Ti(2) ist nur zu 75% besetzt.

| | x | z |
|-------|-------------|-------------|
| Ba | 0,05138 (2) | 0,76794 (3) |
| Ti(1) | 0,61990 (5) | 0,09432 (9) |
| Ti(2) | 0,25807 (7) | 0,2282 (1) |
| Ti(3) | 0,66988 (5) | 0,43897 (8) |
| O(1) | 0,1314 (3) | 0,1098 (4) |
| O(2) | 0,7360 (2) | 0,2393 (4) |
| O(3) | 0,2010 (2) | 0,4318 (4) |
| O(4) | 0,3334 (3) | 0,0852 (4) |
| O(5) | 0,3716 (3) | 0,3854 (4) |
| O(6) | 0,4289 (2) | 0,7027 (4) |
| O(7) | 0,5 | 0,0 |

Freigabe der Besetzungswahrscheinlichkeiten zeigte nur für Ti(2) eine signifikante Abweichung vom erwarteten Wert, mit einem Besetzungsfaktor von $0,74 \pm 0,04$ ist sie zu etwa 25% unterbesetzt.

Ein Hinweis auf eventuell vorhandenes Lithium konnte bei der Strukturverfeinerung nicht gefunden werden. Möglich wäre allerdings ein gewisser Lithium-Gehalt im statistisch unterbesetzten Ti(2)- O_6 Oktaeder, zumal hier der mittlere Ti-O Abstand etwas grösser als in den anderen TiO_6 Oktaedern ist. In einer abschliessenden Differenz-Fouriersynthese zeigten sich nur um die Lagen der Barium-Atome noch Elektronendichten von maximal 2 e \AA^{-3} . Im letzten Verfeinerungszyklus lagen die grössten Parameteränderungen bei $0,03\sigma$ für die z-Koordinate des Barium-Atoms und bei $0,13\sigma$ für β_{22} des gleichen Atoms. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tabelle 1 zusammengestellt.*

Diskussion

Wegen der kurzen Gitterkonstante b von $3,893 \text{ \AA}$, die gerade der Raumdiagonale eines TiO_6 Oktaeders entspricht, liegen alle Atome in den Spiegelebenen in $y = 0$ und $0,5$. Die TiO_6 Oktaeder sind zum Teil beträchtlich verzerrt (Tabelle 2), die mittleren Ti-O Abstände betragen $1,97 (8)$ für Ti(1), $2,02 (10)$ für Ti(2) und $1,99 (16) \text{ \AA}$ für Ti(3). Eine Projektion der Kristallstruktur entlang $[010]$ zeigt Fig. 1. Je drei TiO_6 Oktaeder sind über gemeinsame Kanten in der Ebene (010) zu einer linearen Dreiergruppe verknüpft, weitere Kantenverknüpfung zu in Richtung $[010]$ darüber- und darunterliegenden Dreiergruppen erzeugt unendliche

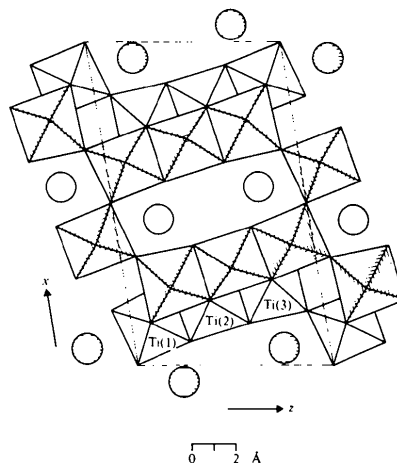
* Die Liste der Strukturaktoren und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34397: 10 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 2. $Ba_2Ti_{5,5}O_{13}$, *interatomare Abstände* (Å) *und Winkel* (°) (*Standardabweichungen: Abstände* < 0,007 Å, *Winkel* < 0,25°)Gemeinsame Kanten der TiO_6 Oktaeder sind mit * gekennzeichnet.

| Koordination um Ba | | Koordination um Ti(1) | | Koordination um Ti(2) | | Koordination um Ti(3) | |
|--------------------|------------|-----------------------|------------|-----------------------|------------|-----------------------|------------|
| Ba—O(6) | 2,695 (2×) | Ti(1)—O(4) | 1,874 | Ti(2)—O(4) | 1,855 | Ti(3)—O(5) | 1,802 |
| —O(5) | 2,755 (2×) | —O(7) | 1,890 | —O(2) | 1,980 (2×) | —O(6) | 1,822 |
| —O(4) | 2,815 (2×) | —O(1) | 1,957 (2×) | —O(1) | 2,056 | —O(3) | 2,006 (2×) |
| —O(7) | 3,057 (2×) | —O(2) | 2,034 | —O(5) | 2,066 | —O(3) | 2,127 |
| —O(1) | 3,137 | —O(6) | 2,089 | —O(3) | 2,158 | —O(2) | 2,202 |
| —O(1) | 3,162 | O(4)—O(7) | 93,9 | O(4)—O(2) | 99,3 | O(5)—O(6) | 105,5 |
| —O(2) | 3,233 | O(4)—O(1) | 91,2 | O(4)—O(1) | 105,0 | O(5)—O(3) | 98,3 |
| | | O(4)—O(2) | 99,3 | O(4)—O(5) | 87,1 | O(5)—O(3)* | 85,7 |
| | | O(4)—O(6) | 178,6 | O(4)—O(3) | 165,9 | O(5)—O(2) | 173,4 |
| | | O(7)—O(1) | 95,8 | O(2)—O(2) | 158,9 | O(6)—O(3) | 98,6 |
| | | O(7)—O(2) | 166,8 | O(2)—O(1)* | 82,8 | O(6)—O(3) | 168,8 |
| | | O(7)—O(6) | 87,5 | O(2)—O(5) | 95,4 | O(6)—O(2)* | 81,1 |
| | | O(1)—O(1) | 167,9 | O(2)—O(3)* | 82,2 | O(3)—O(3) | 152,0 |
| | | O(1)—O(2)* | 83,9 | O(1)—O(5) | 168,0 | O(3)—O(3)* | 79,4 |
| | | O(1)—O(6) | 88,6 | O(1)—O(3) | 89,2 | O(3)—O(2)* | 80,5 |
| | | O(2)—O(6)* | 79,3 | O(5)—O(3)* | 78,8 | O(3)—O(2) | 87,7 |
| | | | | | | | 3,000 |

Zick-Zack-Bänder entlang **b**. Untereinander sind diese Bänder über eine gemeinsame Ecke der endständigen TiO_6 Oktaeder verbunden. Die $Ti(1)O_6$ Oktaeder haben drei, $Ti(2)O_6$ fünf und $Ti(3)O_6$ sechs gemeinsame Kanten mit anderen TiO_6 Oktaedern; gemeinsame Kanten haben eine mittlere Länge von 2,68 (3) Å während die anderen Kanten eine mittlere Länge von 2,88 (10) Å haben. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Sauerstoff-Atomen, die nicht zum gleichen TiO_6 Oktaeder gehören, beträgt 3,244 Å [O(5)—O(6)]. In Lücken zwischen den Bändern befinden sich die Barium-Atome, die von 11 Sauerstoff-Atomen koordiniert sind mit Ba—O Abständen von 2,695 bis 3,233 Å (Mittelwert: 2,93 Å). Da Barium- und Sauerstoff-Atome einen vergleichbaren Raumbedarf haben, kann man sich die Struktur von $Ba_2Ti_{5,5}O_{13}$ auch als dicht gepackte Anordnung von Barium- und Sauerstoff-Atomen vorstellen, in der einige Plätze der Dichtestpackung unbesetzt sind. Die hexagonale oder fast hexagonale Geometrie dieser Anordnung spiegelt sich in Morphologie und Metrik einer Reihe von Bariumtitanaten wider, die oft plättchenförmig parallel zu den dicht gepackten Ebenen kristallisieren und hexagonal oder pseudohexagonal sind (Tillmanns, 1976). Bei einigen anderen Bariumtitanaten wie auch $Ba_2Ti_{5,5}O_{13}$ und fast allen Alkalititanaten drückt sich dagegen stärker der Einfluss der Verknüpfung der TiO_6 Oktaeder aus: Sie haben alle eine kurze Gitterkonstante von ca 4,0 Å, die der Raumdiagonalen eines TiO_6 Oktaeders entspricht, bilden unendliche Zick-Zack-Bänder von TiO_6 Oktaedern und kristallisieren oft nadelig in dieser Richtung parallel zur kurzen Gitterkonstanten.

Wenn man unbesetzte Plätze der Dichtestpackung in der Kristallstruktur von $Ba_2Ti_{5,5}O_{13}$ als mögliche Koordinationspartner zulässt, gibt es zwischen den Bändern aus kantenverknüpften TiO_6 Oktaedern für die

Fig. 1. $Ba_2Ti_{5,5}O_{13}$, Projektion der Kristallstruktur in Richtung [010]. Zentren der schraffierten Oktaeder in $y = 0$, der nicht schraffierten in $y = 0,5$.

Barium-Atome drei Positionen, die kubooktaedrisch koordiniert sind und die einander direkt benachbart sind. Die Struktur von $Ba_2Ti_{5,5}O_{13}$ ist isotyp mit der von Andersson & Wadsley (1962) für $Na_2Ti_6O_{13}$ und $Rb_2Ti_6O_{13}$ und von Cid-Dresdner & Buerger (1962) für $K_2Ti_6O_{13}$ beschriebenen. Andersson & Wadsley (1962) geben für diesen Typ die Strukturformel $B_3Ti_6O_{13}$ an, wobei B der Anzahl der kubooktaedrisch koordinierten Positionen innerhalb eines Tunnels zwischen den Bändern von TiO_6 Oktaedern entspricht. Es ist klar, dass bei einem Abstand von ca 2,5 Å zwischen den drei aufeinanderfolgenden Positionen nicht alle drei mit Barium besetzt sein können. Naheliegender erscheinen die folgenden Möglichkeiten: Besetzung der mittleren Position $B(2)$ mit einem Barium-Atom ohne Veränderung der übrigen Bauteile, resultierende For-

mel: $BaTi_6O_{13}$. Diese Verbindung existiert, wenn auch nicht stabil bei Subsolidus-Temperaturen, hat aber eine andere Kristallstruktur (Tillmanns, 1972). Eine zweite Möglichkeit wäre die Besetzung der beiden symmetrie-äquivalenten äusseren Positionen $B(1)$ und $B(3)$ mit Ba und der mittleren mit Sauerstoff: $Ba_2Ti_6O_{14}$ oder $BaTi_3O_7$. Im System $BaO-TiO_2$ ist eine Verbindung dieser Zusammensetzung nicht bekannt aber zwei ähnliche: $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ ($Ba:Ti = 1:2,83$) und $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ ($Ba:Ti = 1:3,25$) (Negas *et al.*, 1974; O'Bryan & Thomson, 1974). Als dritte schliesslich die bei $Ba_2Ti_{5,5}O_{13}$ gefundene Anordnung: Besetzung der beiden äusseren Positionen mit Barium bei unbesetzter mittlerer Position; das erfordert zur Erhaltung der Stöchiometrie eine statistische Unterbesetzung der Titan-Lagen. Es ist übrigens auch bei $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ (Tillmanns & Baur, 1970) und bei $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ (Tillmanns, 1971) gefunden worden, dass immer dann, wenn zwei Barium-Atome in gleicher Schicht zweitnächste Nachbarn sind, die mögliche Sauerstoff-Position zwischen ihnen nicht besetzt ist. Tabelle 3 zeigt die Summe der Bindungsstärken nach Pauling (1968) für die drei erwähnten Möglichkeiten. Danach erscheint die tatsächlich auftretende Besetzung elektrostatisch am günstigsten. (Aufgrund der Besetzung der Ti-Positionen und der Farbe der Kristalle wurde die Möglichkeit $Ba_2Ti_4^{IV}Ti_2^{III}O_{13}$ ausgeschlossen.)

Natürlich bewirkt die unbesetzte Position eine gewisse Verzerrung der Dichtestpackung in ihrer Umgebung. Diese ist abhängig von Grösse und Ladung des Kations in den B -Positionen, wie sich aus einem Vergleich der interatomaren Abstände in $Na_2Ti_6O_{13}$, $K_2Ti_6O_{13}$, $Rb_2Ti_6O_{13}$ und $Ba_2Ti_{5,5}O_{13}$ schliessen lässt. Da die Gitterkonstante b bei allen vier Titanaten durch die Raumdiagonale der TiO_6 Oktaeder festgelegt ist, wirken sich die Ionenradien der verschiedenen Kationen hier nicht stark aus. Ebenso sollte in Richtung c einer grösseren Wirkungsradius des einen oder anderen Kations gut durch die mittlere unbesetzte Position aufgefangen werden. Tatsächlich findet man mit wachsendem Ionenradius des Alkali- bzw. Erdalkalimetalls einen Ausgleich der Bindungsabstände innerhalb der kubooktaedrischen Koordination: Die Differenz

Tabelle 3. Summen der Bindungsstärken $p(O)$ für verschiedene Besetzungen der B -Positionen im Strukturtyp $B_3Ti_6O_{13}$

| Umgeben von | $B(1) = B(3)$ = Ba | $B(1) = B(3)$ = Ba | $B(1) = B(3)$ = leer | |
|-------------|--|--------------------------------|-------------------------------|------|
| | $B(2) = \text{leer}$ $Ba_2Ti_{5,5}O_{13}$ | $B(2) = O$ $Ba_7Ti_6O_{14}$ | $B(2) = Ba$ $BaTi_6O_{13}$ | |
| O(1) | 2Ti(1), Ti(2), 2B(1) | 2,20 | 2,33 | 2,00 |
| O(2) | Ti(1), 2Ti(2), Ti(3), B(1) | 2,55 | 2,83 | 2,67 |
| O(3) | Ti(2), 3Ti(3), B(2) | 2,50 | 2,67 | 2,87 |
| O(4) | Ti(1), Ti(2), 2B(1) | 1,53 | 1,67 | 1,33 |
| O(5) | Ti(2), Ti(3), 2B(1), 2B(2) | 1,53 | 1,67 | 1,73 |
| O(6) | Ti(1), Ti(3), 2B(1), 2B(2) | 1,70 | 1,67 | 1,73 |
| O(7) | 2Ti(1), 4B(1) | 2,06 | 2,00 | 1,33 |
| B(2) | 2B(1) | - | 0,33 | - |

Tabelle 4. Gitterkonstanten im Strukturtyp $B_3Ti_6O_{13}$

| | $Ba_2Ti_{5,5}O_{13}$ | $Na_2Ti_6O_{13}$ | $K_2Ti_6O_{13}$ | $Rb_2Ti_6O_{13}$ |
|-------------|----------------------|------------------|-----------------|------------------|
| a (Å) | 15,160 (4) | 15,131 (2) | 15,582 (6) | 15,890 |
| b (Å) | 3,893 (1) | 3,745 (2) | 3,82 (1) | 3,820 |
| c (Å) | 9,093 (2) | 9,159 (2) | 9,112 (1) | 9,110 |
| β (°) | 98,6 (1) | 99,30 (5) | 99,764 (8) | 100,4 |
| Z | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Raumgruppe | $C2/m$ | $C2/m(?)$ | $C2/m$ | $C2/m(?)$ |

zwischen den gemittelten Bindungsabständen, die zur unbesetzten inneren Lage orientiert sind und denen, die nach aussen weisen, beträgt beim Na-Titanat 0,45 Å, beim K-Titanat 0,30 Å, beim Rb-Titanat nur noch 0,25 Å und sinkt beim Ba-Titanat – wohl der höheren Ladung wegen – auf 0,22 Å. Das heisst, die Verzerrungen der Sauerstoffkoordination um die Alkali- und Erdalkalimetalle nehmen mit wachsendem Wirkungsradius und steigender Ladung dieser Metalle ab, ohne dass sich dies jedoch in jeder Richtung auf die Abmessungen der Elementarzelle auswirkt. Ausschliesslich die Gitterkonstante a wird, wie Tabelle 4 zeigt, durch den Einbau verschieden grosser Kationen deutlich verändert, da a nahezu parallel zur kürzesten Kante des Koordinationspolyeders ist.

Für Einkristalle von $Ba_2Ti_{5,5}O_{13}$ danken wir Dr T. Negas, Washington, für die Mikrosondenanalyse Dr K. Abraham, Bochum. Apparative Unterstützung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gewährt, Rechenzeit stellte das Rechenzentrum der Johannes Gutenberg-Universität Mainz zur Verfügung.

Literatur

- ANDERSSON, S. & WADSLEY, A. D. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 194–201.
- CID-DRESDNER, H. & BUERGER, M. J. (1962). *Z. Kristallogr.* **117**, 411–430.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- NEGAS, T., ROTH, R. S., PARKER, H. S. & MINOR, D. (1974). *J. Solid State Chem.* **9**, 297–307.
- O'BRYAN, H. M. JR & THOMSON, J. JR (1974). *J. Am. Ceram. Soc.* **57**, 522–526.
- PAULING, L. (1968). *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl. Weinheim: Verlag Chemie.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*. London: Macmillan.
- TILLMANN, E. (1971). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **7**, 1169–1171.
- TILLMANN, E. (1972). *Cryst. Struct. Commun.* **1**, 1–4.
- TILLMANN, E. (1976). Coll. Abstr. 3rd Eur. Crystallogr. Meet., S. 80–81.
- TILLMANN, E. & BAUR, W. H. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1645–1654.
- TILLMANN, E. & GEBERT, W. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2789–2794.
- ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139–1144.