

## Die Kristallstruktur von $\text{Rb}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$

Von

H. Schiehl, H. Völlenknecht und A. Wittmann

Aus dem Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie  
der Technischen Hochschule Wien, Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Dezember 1972)

### *The Crystal Structure of $\text{Rb}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$*

The crystal structure of the compound  $\text{Rb}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$  (identical with “ $\text{Rb}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ ”) has been determined by means of three-dimensional X-ray data resulting an  $R$ -value of 0.078. The lattice parameters of the orthorhombic unit cell ( $\text{C}2\text{mm}—\text{C}_{2v}^{14}$ ) are:  $a = 9.348$ ,  $b = 16.290$  and  $c = 8.055$  Å. The structure consists of a three-dimensional framework built up by  $[\text{SiO}_4]$  tetrahedra sharing 4 as well as 3 corners. The arrangement of tetrahedra can be derived from tridymite structure and exhibits pseudo-hexagonal symmetry. The compound transforms to a high-temperature modification with hexagonal symmetry at 500 °C ( $a = 9.48$  and  $c = 8.16$  Å).

Die Kristallstruktur der Verbindung  $\text{Rb}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$  (bisher als  $\text{Rb}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  beschrieben) wurde mit Hilfe dreidimensionaler Röntgendaten bestimmt und bis zu einem  $R$ -Wert von 0,078 verfeinert. Die Gitterparameter der rhombischen Elementarzelle ( $\text{C}2\text{mm}—\text{C}_{2v}^{14}$ ) betragen:  $a = 9,348$ ,  $b = 16,290$  und  $c = 8,055$  Å. Die Struktur besitzt ein dreidimensionales Gerüst aus  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern, die sowohl über 4 als auch über 3 Ecken vernetzt vorliegen. Die Anordnung der Tetraeder kann aus der Tridymitstruktur abgeleitet werden und zeigt noch deutlich pseudohexagonale Symmetrie. Bei 500 °C geht die Verbindung in eine Hochtemperaturform mit hexagonaler Symmetrie über ( $a = 9,48$  und  $c = 8,16$  Å bei 500 °C).

### Einleitung

Die bekannten Kristallstrukturen von Silicaten mit Tetraeder-Einfachschichten weisen für die tetraedrisch koordinierten Atome  $T = \text{Si}$ ,  $\text{Al}$  usw. ein  $\text{O} : T$ -Verhältnis von 2,5 auf. Bei diesem stöchiometrischen Verhältnis sind alle tetraedrischen Baugruppen über jeweils 3 Ecken an benachbarte Tetraeder gebunden. Liegen alle Tetraeder über

4 Ecken gebunden vor, so erhält man ein O : T-Verhältnis von 2,0, wobei in der Regel dreidimensionale Tetraedergerüste vorliegen. Im Gegensatz zu den zahlreichen Vertretern dieser beiden Gruppen, ist über Verbindungen, die sowohl dreifach als auch vierfach vernetzte Tetraeder enthalten, nur relativ wenig bekannt. Derartige Verbindungen sind bei einem O : T-Verhältnis zwischen 2,5 und 2,0 zu erwarten.

In den Systemen  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2^{1, 2}$  und  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2^3$  werden zwei — wahrscheinlich isotype — Verbindungen der Formel  $\text{Rb}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  bzw.  $\text{Cs}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  beschrieben, die hinsichtlich der Zusammensetzung die Bedingung für ein gemeinsames Vorliegen von drei- und vierfach vernetzten  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern erfüllen und daher für die vorliegende Untersuchung ausgewählt wurden.

### Experimenteller Teil

Als Ausgangsprodukte wurden  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (Fluka) sowie  $\text{SiO}_2$  (Aerosil, Degussa, vorgesintert bei  $1200^\circ\text{C}$ ) eingesetzt. Gut homogenisierte Pulvermischungen von  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  im Verhältnis 1 : 4 wurden innerhalb von 6 Stdn. von  $650$  auf  $850^\circ\text{C}$  erhitzt und 24 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Pulverdiagramme dieser Proben zeigen das für  $\text{Rb}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  beschriebene Linienmuster<sup>1, 2</sup>.

Einkristalle bis zu  $0,1$  mm Durchmesser wurden durch Tempern grob gepulverter Proben von Rubidiumsiliat-Glas mit Impfkristallen erhalten. Die Temperatur wurde ebenfalls langsam von  $650$  auf  $850^\circ\text{C}$  gesteigert und 14 Tage auf dem Höchstwert konstant gehalten. Das bei den Temperversuchen eingesetzte Rubidiumsiliat-Glas kann leicht durch rasches Abkühlen einer Schmelze von  $950^\circ\text{C}$  hergestellt werden. Die Cäsiumverbindung ließ sich durch Tempern von Cäsiumsiliat-Glas mit Impfkristallen der Rubidiumverbindung bei  $600-620^\circ\text{C}$  darstellen.

Zur Strukturbestimmung des Rubidiumsiliats wurde ein Einkristall mit etwa  $0,05$  mm Durchmesser ausgewählt. *Weissenberg*-Aufnahmen um  $[001]$  und Präzessions-Aufnahmen um  $[100]$  und  $[010]$  führten auf eine orthorhombische Elementarzelle mit den Abmessungen:

$$\begin{aligned} a &= 9,348 \pm 0,006 \\ b &= 16,290 \pm 0,007 \\ \text{und } c &= 8,055 \pm 0,005 \text{ \AA.} \end{aligned}$$

Die Aufnahmen lassen eine ausgeprägte pseudohexagonale Unterzelle mit  $a \approx 9,38$  und  $c = 8,055 \text{ \AA}$  erkennen. Mit der pyknometrisch bestimmten Dichte von  $3,14 \text{ g cm}^{-3}$  berechnet sich die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle für  $\text{Rb}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  zu 5,4, für die modifizierte Zusammensetzung  $\text{Rb}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$  jedoch zu 2,0, d. h. in vorzüglicher Übereinstimmung mit der exper. Dichte. Als Auslöschungsbedingung wurde beobachtet, daß nur Reflexe mit  $h + k = 2n$  vorhanden sind, was auf die möglichen Raumgruppen  $\text{C}222$ ,  $\text{Cmm}2$ ,  $\text{C}2\text{mm}$ ,  $\text{Cm}2\text{m}$  und  $\text{Cmmm}$  führt.

Die Intensitäten wurden aus integrierten und nichtintegrierten *Weissenberg*-Aufnahmen ( $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung) der reziproken Ebenen ( $hk0$ ) bis ( $hk8$ ) bestimmt. Von den insgesamt 597 in der Verfeinerung benützten Reflexen wurden 202 photometrisch gemessen, 263 visuell ermittelt und 132 nicht

beobachtete Reflexe mit einem Drittel der Intensität des schwächsten beobachtbaren Reflexes eingesetzt. Nicht beobachtete Reflexe wurden auf den schwachen Zwischenschichtlinien mit  $l = 2n + 1$  nur in jenen  $\theta$ -Bereichen berücksichtigt, in denen mindestens 50% der möglichen Reflexe beobachtet werden konnten. Die Intensitäten wurden mit *Lorentz*-, *Polarisations*- sowie *Absorptionsfaktoren* für kugelförmige Kristalle ( $\mu\text{R} = 0,6$ ) auf Strukturamplituden umgerechnet.

Tabelle 1. Atomparameter und Temperaturkoeffizienten für  $\text{Rb}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$ ; Werte in Klammern geben die Standardabweichung der letzten Stellen an (Raumgruppe  $\text{C}2\text{mm}-\text{C}_{2v}^{14}$ )

Atom	$x$	$y$	$z$	$B$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Rb (1)	0,2448 (10)	0	0	1,9 (1)
Rb (2)	0,2520 (9)	0	$\frac{1}{2}$	1,9 (1)
Rb (3)	0,3800 —	0,3784 (3)	0	2,0 (1)
Rb (4)	0,3902 (8)	0,3806 (3)	$\frac{1}{2}$	1,8 (1)
Si (1)	0,6004 (13)	0	0,1966 (14)	0,9 (2)
Si (2)	0,2130 (10)	0,1965 (5)	0,1919 (11)	1,1 (1)
Si (3)	0,5176 (10)	0,1721 (4)	0,3108 (10)	0,8 (1)
O (1)	0,5772 (67)	0	0	2,9 (9)
O (2)	0,2818 (38)	0,1838 (21)	0	2,0 (6)
O (3)	0,5664 (31)	0,1792 (17)	$\frac{1}{2}$	1,2 (5)
O (4)	0,7624 (32)	0	0,2473 (39)	1,2 (4)
O (5)	0,5066 (30)	0,0772 (13)	0,2698 (27)	1,9 (4)
O (6)	0,1220 (25)	0,1221 (12)	0,2527 (28)	1,6 (3)
O (7)	0,3622 (21)	0,2155 (11)	0,2975 (23)	0,9 (3)
O (8)	0,1317 (24)	0,2877 (12)	0,1992 (27)	1,3 (3)

### Bestimmung der Kristallstruktur

Die Lagen der 12 Rb-Atome in der pseudohexagonalen Zelle konnten aus einer dreidimensionalen *Patterson*-Synthese abgeleitet werden. Eine folgende *Fourier*-Synthese mit den Phasen dieser Atome ließ die Lagen von 20 Si-Atomen erkennen, was die Zusammensetzung  $\text{Rb}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$  bestätigt. Die Strukturfaktorrechnung mit den gefundenen Rb- und Si-Atomen, deren Anordnung noch immer mit der pseudohexagonalen Zelle beschrieben werden kann, ergibt einen *R*-Wert von 0,22. Eine weitere *Fourier*-Synthese lieferte alle Sauerstofflagen, die den *R*-Wert auf 0,177 verbesserten. Die Anordnung der Sauerstoffatome erfordert den Übergang zur orthorhombischen Raumgruppe  $\text{C}2\text{mm}-\text{C}_{2v}^{14}$ .

Die Lageparameter und isotropen Temperaturfaktoren für sämtliche Atome wurden mit Hilfe der Ausgleichsrechnung unter folgenden Bedingungen weiter verfeinert: Atomformamplituden für Rb,  $\text{Si}^{4+}$  <sup>4</sup> und  $\text{O}^{2-}$  <sup>5</sup>, Gewichtsschema nach *Hughes* <sup>6</sup> für die beobachteten Reflexe und

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden für  $Rb_6Si_{10}O_{23}$

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	
2	0	0	89	100	5	17	0	94	90	7	3	2	224	217	4	18	2	30	46	4	18	2	30	46	
4	0	0	95	75	0	18	0	116	106	0	4	2	124	138	1	19	2	55	56	2	0	3	136	142	
0	0	0	233	227	2	20	0	97	111	2	4	2	240	248	2	0	3	35	37	2	0	3	136	142	
8	0	0	249	238	10	9	0	55	57	4	4	2	287	283	4	4	0	94	99	4	4	0	94	99	
3	1	0	341	362	10	7	1	0	45	28	6	4	2	114	124	6	0	3	110	108	6	0	3	110	108
5	1	0	152	150	9	1	0	48	60	10	4	2	119	108	8	0	3	74	68	8	0	3	74	68	
11	1	0	101	94	7	3	0	80	81	1	5	2	238	249	1	1	3	30	30	1	1	3	30	30	
2	2	0	94	71	9	5	0	57	68	3	5	2	79	89	3	1	3	56	62	3	1	3	56	62	
4	2	0	108	100	9	7	0	45	56	7	5	2	181	182	5	1	3	60	57	5	1	3	60	57	
6	2	0	147	150	7	9	0	84	90	9	5	2	114	105	7	1	3	42	46	7	1	3	42	46	
1	3	0	82	98	4	10	2	45	32	4	4	2	286	277	2	2	3	93	89	2	2	3	93	89	
1	3	3	175	167	8	10	0	63	84	1	7	2	76	77	4	2	3	61	72	4	2	3	61	72	
5	3	3	145	157	5	11	0	59	57	3	7	2	190	198	8	2	3	43	48	8	2	3	43	48	
9	3	3	134	133	7	11	0	81	87	5	7	2	145	135	5	3	3	82	75	5	3	3	82	75	
0	4	0	152	150	10	9	0	35	42	4	4	2	286	277	3	3	3	27	29	3	3	3	27	29	
2	4	0	313	312	6	12	0	68	77	2	8	2	188	182	1	3	3	87	89	1	3	3	87	89	
4	4	0	224	234	5	13	0	59	71	4	8	2	86	85	9	3	3	69	76	9	3	3	69	76	
15	4	0	148	147	7	13	0	73	83	6	8	2	203	193	11	3	3	44	51	11	3	3	44	51	
8	4	0	104	109	0	14	0	48	37	8	8	2	140	124	0	4	3	69	61	0	4	3	69	61	
10	4	0	118	92	6	14	0	62	72	1	9	2	99	91	2	4	3	59	60	2	4	3	59	60	
1	5	0	341	373	8	14	0	54	59	3	9	2	237	229	4	4	3	33	29	4	4	3	33	29	
1	5	0	155	164	1	15	0	69	72	2	10	2	186	187	3	5	3	61	64	3	5	3	61	64	
3	5	0	243	236	2	16	0	57	61	5	10	2	101	79	5	5	3	136	124	5	5	3	136	124	
7	5	0	163	169	3	19	0	54	47	1	11	2	134	134	7	5	3	43	36	7	5	3	43	36	
2	6	0	220	216	1	20	0	114	117	7	11	2	99	89	11	3	3	36	42	11	3	3	36	42	
2	6	0	155	156	5	1	1	63	60	7	11	2	102	90	2	6	3	60	53	2	6	3	60	53	
4	6	0	165	177	2	2	1	43	43	2	12	2	191	187	4	6	3	44	48	4	6	3	44	48	
6	6	0	98	89	4	3	1	43	43	4	12	2	100	94	6	6	3	41	47	6	6	3	41	47	
1	7	0	151	163	1	15	0	103	111	1	13	2	180	184	8	6	3	77	79	8	6	3	77	79	
1	7	0	160	163	5	3	1	80	72	5	13	2	103	94	3	7	3	69	66	3	7	3	69	66	
5	7	0	128	115	0	4	1	56	50	7	13	2	128	121	5	7	3	57	47	5	7	3	57	47	
3	7	0	124	98	2	4	1	45	49	4	14	2	133	114	4	8	3	80	82	4	8	3	80	82	
11	7	0	73	83	1	5	1	25	32	4	14	2	102	82	4	8	3	58	49	4	8	3	58	49	
0	8	0	189	192	3	5	1	56	58	5	16	2	93	103	8	8	3	69	70	8	8	3	69	70	
2	8	0	161	175	2	6	1	42	46	2	16	2	119	109	1	9	3	62	62	1	9	3	62	62	
4	8	0	152	138	1	7	1	41	45	6	16	2	78	76	3	9	3	77	79	3	9	3	77	79	
6	8	0	168	166	2	8	1	49	61	3	17	2	105	110	0	10	3	75	84	0	10	3	75	84	
8	8	0	145	132	4	8	1	49	51	5	17	2	82	85	2	10	3	55	57	2	10	3	55	57	
10	8	0	87	81	1	9	1	51	62	8	17	2	78	76	5	11	3	60	66	5	11	3	60	66	
1	9	0	184	189	3	9	1	48	46	8	17	2	102	102	10	11	3	61	61	10	11	3	61	61	
3	9	0	175	167	2	10	1	40	46	10	2	2	40	51	4	12	3	86	79	4	12	3	86	79	
5	9	0	134	123	1	11	1	41	36	10	6	2	40	48	4	13	3	43	44	4	13	3	43	44	
9	9	0	124	126	6	0	2	219	205	9	7	2	42	39	6	14	4	444	454	6	14	4	444	454	
0	10	0	283	279	0	2	2	331	343	4	8	2	75	80	7	15	4	50	52	7	15	4	50	52	
2	10	0	157	138	4	0	2	102	94	10	6	2	63	66	4	18	3	44	45	4	18	3	44	45	
6	10	0	129	112	6	0	2	219	205	9	7	2	42	39	0	0	4	444	454	0	0	4	444	454	
1	11	0	163	166	10	0	2	128	123	9	8	2	38	48	2	2	4	137	137	2	2	4	137	137	
3	11	0	110	109	1	1	2	128	123	4	10	2	45	45	4	0	4	90	74	4	0	4	90	74	
2	12	0	128	132	1	1	2	173	186	6	10	2	47	49	6	0	4	150	153	6	0	4	150	153	
4	12	0	162	168	3	1	2	251	251	8	10	2	51	63	8	0	4	159	158	8	0	4	159	158	
9	13	0	165	158	5	1	2	191	191	9	11	2	63	68	9	1	4	171	170	9	1	4	171	170	
3	13	0	108	94	9	1	2	99	91	0	12	2	45	53	3	1	4	207	211	3	1	4	207	211	
9	13	0	100	105	11	1	2	73	68	6	12	2	79	80	5	1	4	135	129	5	1	4	135	129	
2	14	0	126	104	0	2	2	159	162	8	12	2	60	72	8	1	3	87	80	8	1	3	87	80	
3	15	0	121	103	2	2	2	125	130	6	15	2	64	57	2	2	4	107	73	2	2	4	107	73	
5	15	0	100	93	4	2	2	84	81	7	15	2	30	41	4	2	4	96	88	4	2	4	96	88	
0	16	0	180	184	6	2	2	101	83	1	17	2	59	70	1	3	4	129	143	1	3	4	129	143	
6	16	0	104	103	1	3	2	308	327	0	18	2	46	49	3	3	3	78	78	3	3	3	78	78	
3	17	0	133	130	5	3	2	94	80	2	18	2	63	67	5	3	4	117	101	5	3	4	117	101	

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
7	3	4	104	97	6	16	4	55	71	3	1	6	174	189	2	2	7	35	32
0	4	0	88	88	1	17	4	46	52	5	1	6	103	103	4	2	7	33	35
2	4	4	188	192	5	17	4	45	62	2	2	6	102	102	1	7	0	40	32
4	4	4	233	223	0	18	4	55	71	1	3	6	90	108	5	3	7	34	29
6	4	4	95	97	2	0	5	136	157	3	3	6	89	86	0	4	7	26	27
10	4	4	106	106	4	0	5	76	63	3	3	6	89	76	0	4	7	24	29
1	5	4	197	201	6	0	5	68	58	7	3	6	84	76	3	5	7	53	32
3	5	4	106	101	8	0	5	92	40	9	3	6	76	81	3	5	7	55	52
5	5	4	134	134	2	1	5	43	40	2	4	6	168	171	2	8	7	28	35
7	5	4	119	106	3	1	5	91	90	4	4	6	119	118	3	8	7	25	25
0	6	4	77	79	2	2	5	86	82	6	4	6	104	95	3	9	7	27	34
2	6	4	115	116	4	2	5	81	74	1	5	6	176	189	4	10	7	39	37
4	6	4	114	92	3	3	5	111	114	5	5	6	97	97	4	12	7	36	41
6	6	4	93	82	3	3	5	26	18	7	5	6	118	118	0	0	8		

ein konstanter Gewichtungsfaktor für die nicht beobachteten Reflexe, der nach jedem Cyclus aus der Verteilung der Fehlerquadrate berechnet wurde. Im letzten Cyclus wurde ein  $R$ -Wert von 0,078 für die beobachteten Reflexe allein und von 0,095 für alle eingesetzten Reflexe erreicht. Das Ergebnis der Verfeinerung ist in Tab. 1 (Atomparameter), Tab. 2 (Strukturamplituden) und Abb. 1 (*Fourier-Synthese*) wiedergegeben.

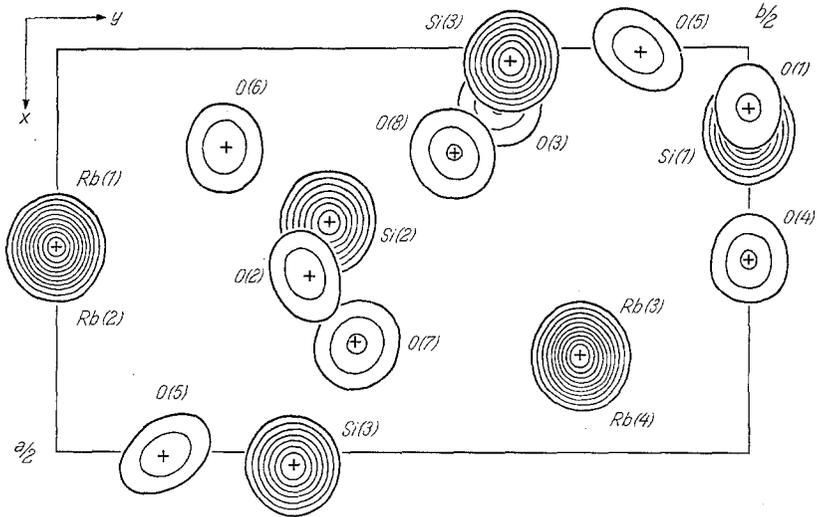


Abb. 1. Dreidimensionale *Fourier-Synthese* für  $\text{Rb}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$ ; Lage der Maxima wiedergegeben durch entsprechende Schnitte parallel  $xy$ . Die Linien der Elektronendichte sind für die Si- und O-Atome in Intervallen von  $5e/\text{\AA}^3$ , für die Rb-Atome von  $10e/\text{\AA}^3$  gezeichnet

### Diskussion der Kristallstruktur von $\text{Rb}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$

Die Struktur stellt einen dreidimensional vernetzten Verband von  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern mit eingelagerten Rb-Atomen dar. Das Silicatgerüst kann als Abkömmling der Tridymitstruktur aufgefaßt werden: Entfernt man in dem in Abb. 2 (a) dargestellten Ausschnitt der Hochtemperaturmodifikation des Tridymits<sup>7</sup> die strichliert gezeichneten Doppeltetraeder, so erhält man eine idealisierte Form des Tetraedergerüsts von  $\text{Rb}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$  mit hexagonaler Symmetrie ( $\bar{P}62m$ ). Der Übergang in die beobachtete rhombische Symmetrie wird durch die Winkelung der Si—O—Si-Brücken herbeigeführt [Abb. 2 (b)]. Das Gerüst enthält in den Ebenen parallel zur  $c$ -Achse sechsgliedrige Tetraederringe, in den Ebenen normal zur  $c$ -Achse zwölfgliedrige Ringe (Abb. 2 a, b).

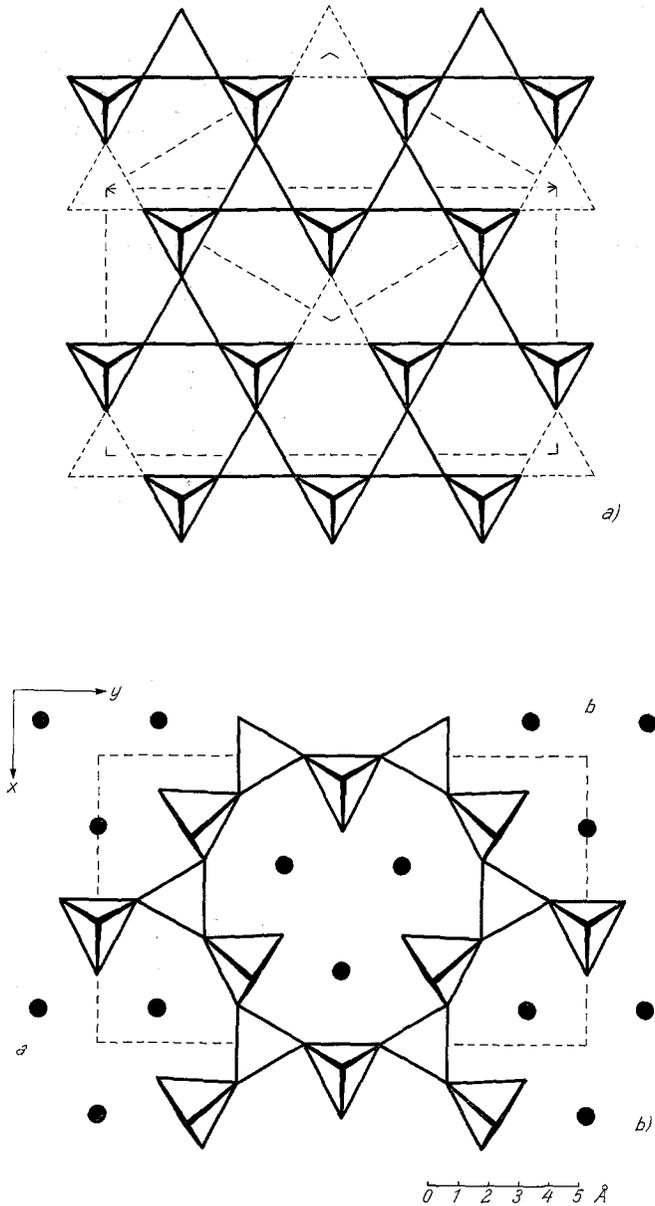


Abb. 2. a) Projektion der Struktur von  $\beta$ -Tridymit mit eingezeichneter hexagonaler und orthorhombischer Elementarzelle für  $\text{Rb}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$ . b) Projektion der Struktur von  $\text{Rb}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$  parallel  $[001]$ , wiedergegeben in Form von  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern und den Lagen der Rb-Atome

Tabelle 3. Silicatstrukturen mit einem O: T-Verhältnis zwischen 2,5 und 2,0

Verbindung	Verhältnis 3fach:4fach vernetzte Tetraeder	O: T	Vernetzungs- zahl (sharing coefficient) nach <i>Zoltai</i> <sup>8</sup>	Lit.
Macdonaldit BaCa <sub>4</sub> H <sub>2</sub> [Si <sub>16</sub> O <sub>38</sub> ] · 10,4 H <sub>2</sub> O	3: 1	2,375	1,812	<sup>9</sup>
Natriumtrisilicat Na <sub>2</sub> [Si <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ]	2: 1	2,333	1,833	<sup>10</sup>
Zusmanit KFe <sub>13</sub> [Si <sub>17</sub> AlO <sub>42</sub> ](OH) <sub>14</sub>	2: 1	2,333	1,833	<sup>11</sup>
Hexarubidiumdekasilicat Rb <sub>6</sub> [Si <sub>10</sub> O <sub>23</sub> ]	3: 2	2,300	1,850	diese Arbeit
Kaliumtetrasilicat K <sub>2</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ]	1: 1	2,250	1,875	<sup>12</sup>

Tabelle 4. Interatomare Abstände und Winkel (in Å bzw. Grad) für Rb<sub>6</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>23</sub>; Standardabweichung der letzten Stellen in Klammern

Rb (1)—O (1)	3,12 (6)	1 ×	Rb (2)—O (5)	3,28 (3)	4 ×
—O (2)	3,02 (4)	2 ×	—O (6)	3,07 (2)	4 ×
—O (6)	3,07 (2)	4 ×			
Rb (3)—O (2)	3,30 (4)	1 ×	Rb (4)—O (3)	3,19 (3)	1 ×
—O (4)	3,02 (3)	2 ×	—O (4)	3,06 (3)	2 ×
—O (6)	3,05 (2)	2 ×	—O (6)	2,95 (2)	2 ×
—O (8)	3,19 (2)	2 ×	—O (7)	3,16 (2)	2 ×
Si (1)—O (1)	1,60 (6)	1 ×	O (1)—Si (1)—O (4)	112,8 (2,6)	1 ×
—O (4)	1,57 (3)	1 ×	—O (5)	106,5 (2,5)	2 ×
—O (5)	1,65 (3)	2 ×	O (4)—Si (1)—O (5)	115,0 (1,5)	2 ×
			O (5)—Si (1)—O (5)	99,9 (1,8)	1 ×
Si (2)—O (2)	1,69 (4)	1 ×	O (2)—Si (2)—O (6)	113,6 (1,5)	1 ×
—O (6)	1,56 (2)	1 ×	—O (7)	99,9 (1,5)	1 ×
—O (7)	1,67 (2)	1 ×	—O (8)	108,4 (1,5)	1 ×
—O (8)	1,67 (2)	1 ×	O (6)—Si (2)—O (7)	116,3 (1,1)	1 ×
			—O (8)	115,5 (1,2)	1 ×
			O (7)—Si (2)—O (8)	101,4 (1,1)	1 ×
Si (3) O (3)	1,60 (3)	1 ×	O (3)—Si (3)—O (5)	106,7 (1,4)	1 ×
—O (5)	1,59 (3)	1 ×	—O (7)	106,8 (1,3)	1 ×
—O (7)	1,62 (2)	1 ×	—O (8)	109,2 (1,3)	1 ×
—O (8)	1,54 (2)	1 ×	O (5)—Si (3)—O (7)	110,7 (1,2)	1 ×
			—O (8)	109,7 (1,2)	1 ×
			O (7)—Si (3)—O (8)	113,4 (1,1)	1 ×
Si (1)—O (1)—Si (1)	164,5 (4,5)		Si (2)—O (2)—Si (2)	132,8 (2,4)	
Si (3)—O (3)—Si (3)	145,7 (2,0)		Si (1)—O (5)—Si (3)	141,9 (1,7)	
Si (2)—O (7)—Si (3)	134,9 (1,3)		Si (2)—O (8)—Si (3)	135,5 (1,5)	

Betrachtet man die Struktur hinsichtlich der Vernetzung der einzelnen  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder, so sind pro Elementarzelle 12 Tetraeder über alle Ecken und 8 Tetraeder nur über drei Ecken mit benachbarten verknüpft. Tab. 3 bringt eine Gegenüberstellung von Silicatstrukturen mit drei- und vierfach vernetzten Tetraedern. Hervorzuheben wäre, daß mit dem Hexarubidiumdekasilicat,  $\text{Rb}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$ , das erste Gerüstsilicat dieser Gruppe aufgefunden wurde; die übrigen Verbindungen in der Tabelle stellen Schichtsilicate dar.

Die interatomaren Abstände und Winkel sind in Tab. 4 zusammengestellt. Bei den Si—O-Abständen treten zwei Arten der Bindung etwas stärker hervor: Bindungen zu terminalen Sauerstoffatomen mit einer mittleren elektrostatischen Bindungsstärke von 1,57 und einem mittleren Abstand von 1,57 Å und Bindungen zu Brückensauerstoffatomen mit einer mittleren Bindungsstärke von 2,14 und einem mittleren Abstand von 1,63 Å. Die von *Baur*<sup>13</sup> aufgestellte lineare Beziehung zwischen Abstandsdifferenz und elektrostatischer Bindungsstärke gibt die oben gefundene Differenz von 0,06 Å mit einer aus der Bindungsstärken-differenz berechneten von 0,052 Å gut wieder.

Fünf von sechs unabhängigen Si—O—Si-Bindungswinkeln liegen im Bereich von 133—146°, nur der sechste übertrifft mit 164° den allgemeinen Durchschnitt deutlich, zeigt jedoch auch den größten Temperaturkoeffizienten von 2,9 Å<sup>2</sup>.

Der mittlere Rb—O-Abstand von 3,09 Å für die Koordinationszahl [7] erscheint gegenüber einem Rb—O-Abstand von 2,92 Å [8] in  $\text{Rb}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ <sup>14</sup> oder den aus den Ionenradien nach *Shannon* und *Prewitt*<sup>15</sup> berechneten von 2,97 Å [8] und 3,10 Å [12] etwas vergrößert. Dies deutet darauf hin, daß die Rubidiumionen die im Silicatgerüst zur Verfügung stehenden Hohlräume nicht optimal ausfüllen.

#### Über eine Höchsttemperatur-Modifikation von $\text{Rb}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$ und die Struktur von $\text{Cs}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$

Hochtemperaturaufnahmen von  $\text{Rb}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$  bis 800 °C in einer *Guinier—Lenné*-Kamera lassen die Umwandlung in eine neue Modifikation mit sehr ähnlichem Linienmuster erkennen. Indiziert man die Hochtemperaturform analog der Raumtemperaturform mit einer rhombischen Zelle, so tritt die Umwandlung bei 500 °C durch einen Knickpunkt im Verlauf der drei Gitterparameter deutlich in Erscheinung (Abb. 3). Das  $b/a$ -Verhältnis der Raumtemperaturform nimmt zwischen 10 und 500 °C von 1,743 auf 1,732 ab, im Gegensatz zur Hochtemperaturform, die ein konstantes Verhältnis  $b/a = \sqrt{3}$  zeigt. Dieses spezielle Verhältnis gestattet es, die Hochtemperaturform auch hexagonal zu indizieren ( $a = 9,48$  und  $c = 8,16$  Å bei 500 °C). Diese hexagonale

Elementarzelle resultiert auch unmittelbar aus der Struktur von  $\text{Rb}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$  bei einer linearen Anordnung der Si—O—Si-Brücken in der z-Richtung. Analoge Umwandlungen werden bei Silicium—Sauerstoff-Verbindungen häufig beobachtet, wie z. B. beim Tridymit <sup>7,16</sup>.

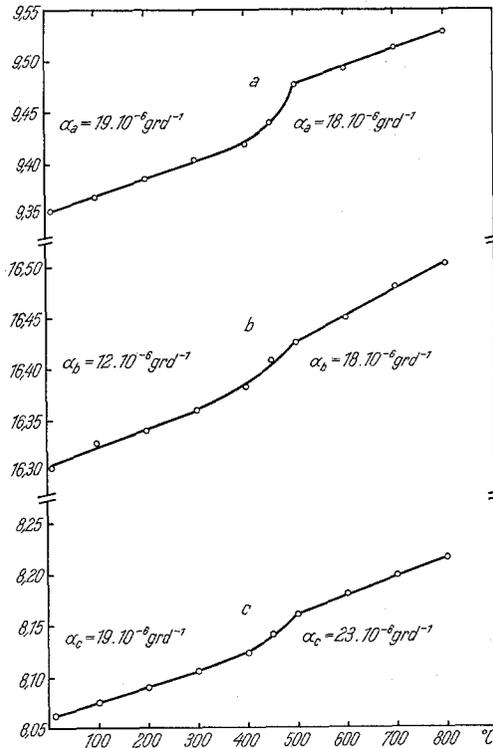


Abb. 3. Gitterparameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  der rhombischen Zelle von  $\text{Rb}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$  als Funktion der Temperatur; die angegebenen linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  beziehen sich jeweils auf die Temperaturbereiche 0—400 °C und 500—800 °C

Aus Pulveraufnahmen der Cs-Verbindung erhält man in Analogie zu  $\text{Rb}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$  folgende rhombische Elementarzelle:  $a = 9,56 \pm 0,01$ ,  $b = 16,56 \pm 0,01$  und  $c = 8,28 \pm 0,01$  Å. Interessant ist, daß innerhalb der Meßgenauigkeit die Beziehung  $a/\sqrt{3} = b = 2c$  gilt, die sowohl eine hexagonale als auch eine kubische Indizierung zuläßt:  $a = 9,56$  und  $c = 8,28$  Å bzw.  $a = 11,71$  Å. Die Intensitätsrechnung für die Zusammensetzung  $\text{Cs}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$  zeigt bereits mit den Atomparametern von  $\text{Rb}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$  gute Übereinstimmung mit dem beobachteten Pulver-

diagramm, was die Isotypie der beiden Verbindungen sehr nahelegt. Eine kubische Raumgruppe scheidet bei dieser Anordnung aus, was sich auch aus der beobachteten optischen Anisotropie ergibt. Der Unterschied zwischen der orthorhombischen und hexagonalen Symmetrie beschränkt sich wieder auf die Winkelung der Si—O—Si-Brücken und beeinflusst die grundsätzliche Anordnung nicht.

Die Rechenarbeiten konnten mit der Rechenanlage IBM 7040 des Instituts für numerische Mathematik der Technischen Hochschule Wien durchgeführt werden, wofür wir dem Vorstand, Herrn Prof. Dr. *H. Stetter*, bestens danken. Der Oesterreichischen Nationalbank sind wir für die finanzielle Unterstützung bei der Anschaffung wissenschaftlicher Geräte sehr zu Dank verpflichtet. Der Stadt Wien gilt unser Dank für die Bereitstellung von Förderungsmitteln aus der Hochschuljubiläumstiftung, welche die Beschaffung eines Mikrodensitometers möglich machte.

### Literatur

- <sup>1</sup> *Ss. D. Aleksejeva*, J. neorg. Chim. [russ.] **8**, 1426 (1963); J. Inorg. Chem. (Englisch) **742** (1963).
- <sup>2</sup> *K. W. Aljamovskaja* und *W. G. Tschuchlanzev*, Neorg. Mater. **3**, 1709 (1967).
- <sup>3</sup> *Ss. D. Aleksejeva*, J. neorg. Chim. **11** [russ.] 1171 (1966); J. Inorg. Chem. (Englisch) **627** (1966).
- <sup>4</sup> International tables for x-ray crystallography, Vol. **3**. Birmingham: The Kynoch Press. 1962.
- <sup>5</sup> *T. Suzuki*, Acta Cryst. [Kopenhagen] **13**, 279 (1960).
- <sup>6</sup> International tables for x-ray crystallography, Vol. **2**. Birmingham: The Kynoch Press. 1959.
- <sup>7</sup> *R. E. Gibbs*, Proc. Roy. Soc. A **113**, 351 (1927).
- <sup>8</sup> *T. Zoltai*, Amer. Mineral. **45**, 960 (1960).
- <sup>9</sup> *E. Cannillo*, *G. Rossi* und *L. Ungaretti*, Rend. Accad. Naz. dei Lincei, Classe Sc. Mat. Fis. Nat. **45**, 399 (1968).
- <sup>10</sup> *P. B. Jamieson*, Nature **214**, 794 (1967).
- <sup>11</sup> *A. Lopes-Vieira* und *J. Zussman*, Mineralog. Mag. **37**, 49 (1969).
- <sup>12</sup> *H. Schuevinsberg* und *E. Liebau*, Naturwissensch. **58**, 267 (1971).
- <sup>13</sup> *W. H. Baur*, Amer. Mineral. **56**, 1573 (1971).
- <sup>14</sup> *S. Andersson* und *A. D. Wadsley*, Acta Cryst. [Kopenhagen] **15**, 194 (1962).
- <sup>15</sup> *R. D. Shannon* und *C. T. Prewitt*, Acta Cryst. [Kopenhagen] **B 25**, 925 (1969).
- <sup>16</sup> *W. A. Dollase*, Acta Cryst. [Kopenhagen] **23**, 617 (1967).