

Die Kristallstruktur von $\text{Si}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$

Von

H. Mayer

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

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 15. Oktober 1973)

The Crystal Structure of $\text{Si}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$

The crystal structure of $\text{Si}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$ has been determined and refined by least-squares, using three-dimensional X-ray data from *Weissenberg* photographs: space group $R\bar{3}$; $a = 7.869$ and $c = 24.138$ Å; $Z = 3$; 418 independent reflections; $R = 6.0\%$.

The crystal structure consists of isolated $[\text{SiO}_6]$ octahedra and $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ groups which are linked by $[\text{PO}_4]$ tetrahedra forming a three-dimensional network. The average interatomic distances are: $\text{Si}^{(6)}\text{—O} = 1.768$, $\text{Si}^{(4)}\text{—O} = 1.607$ and $\text{P—O} = 1.529$ Å. The compound is isotypic with $\text{Ge}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$.

Einleitung

Die vor einiger Zeit aufgeklärte Kristallstruktur des Pentagermanium-oxidhexaphosphats $\text{Ge}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$ ($5 \text{GeO}_2 \cdot 3 \text{P}_2\text{O}_5$) zeigte, daß es sich bei dieser Verbindung um ein Orthophosphat handelt, bei dem die Germaniumatome sowohl oktaedrische als auch tetraedrische Sauerstoffkoordination aufweisen¹.

Auf die Isotypie von $\text{Ge}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$ mit der analogen Siliciumverbindung $\text{Si}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$ wurde bereits in früheren Arbeiten hingewiesen¹⁻³. Für diese Verbindung wurde in der Literatur sowohl die Zusammensetzung $2 \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ²⁻⁴ als auch $3 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{P}_2\text{O}_5$ ⁵⁻¹⁰ angegeben; nur *Liebau* et al. nehmen einen Zusammensetzungsbereich an, der die beiden angegebenen Formeln mit einschließt¹¹.

Da es sich bei den bisher im System $\text{SiO}_2\text{—P}_2\text{O}_5$ aufgefundenen Kristallstrukturen ausschließlich um Diphosphate der Zusammensetzung SiP_2O_7 ($\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) handelt¹²⁻¹⁴, in denen die Siliciumatome ausschließlich oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben sind, war auf Grund der zu erwartenden Koordinationsverhältnisse des Siliciums eine Kristallstrukturverfeinerung von Interesse.

Experimenteller Teil

Einkristalle der Verbindung $\text{Si}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$ konnten durch Transportreaktion hergestellt werden. Als Ausgangssubstanzen für die Synthese dienten SiO_2 (Aerosil, Degussa) und Orthophosphorsäure (min. 85% H_3PO_4 , Merck) im molaren Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5 = 5/3$. Die Komponenten der Einwaage wurden mit einer Platinspatel gut vermengt und mehrere Tage bei etwa 20 °C in einem Exsikkator belassen. Etwa 0,5 g dieses Produktes wurden bei Atmosphärendruck in ein Quarzrohr (60 mm Länge, 5 mm Durchmesser) eingeschmolzen. Die Substanz, die sich an

Tabelle 1. *Kristallographische Daten für $\text{Si}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$*

$\text{Si}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$; Molgew. 726,27

Trigonal: R . . . ; $R \bar{3}-C_{3i}^2$, Nr. 148

$a = 7,869$, $c = 24,138$ Å; $c/a = 3,068$

$V = 1294,51$ Å³; $Z = 3$; $D_{r0} = 2,79$ g · cm⁻³; $D_{ex} = 2,66$ g · cm⁻³¹⁰

Tabelle 2. *Verfeinerte Atomparameter und isotrope Temperaturkoeffizienten für $\text{Si}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$; Raumgruppe $R \bar{3}-C_{3i}^2$; Standardabweichungen der letzten Stellen in Klammern*

Atom	Punktlage	x	y	z	B (Å ²)
Si (1)	3 (a)	0	0	0	0,267 (76)
Si (2)	6 (c)	0	0	0,1797 (1)	0,180 (55)
Si (3)	6 (c)	0	0	0,4340 (1)	0,323 (59)
P	18 (f)	0,2863 (3)	0,2675 (3)	0,0924 (1)	0,127 (39)
O (1)	3 (b)	0	0	1/2	0,874 (213)
O (2)	18 (f)	0,1309 (7)	0,2136 (8)	0,1372 (2)	0,404 (82)
O (3)	18 (f)	0,2095 (8)	0,1459 (7)	0,0403 (2)	0,381 (85)
O (4)	18 (f)	0,3549 (8)	0,4871 (8)	0,0769 (2)	0,501 (86)
O (5)	18 (f)	0,4602 (8)	0,2530 (8)	0,1116 (2)	0,475 (84)

einem Ende des Quarzrohres befand, wurde in einem Röhrenofen etwa 2 Stdn. auf 800 °C erhitzt. Bei einem Temperaturgradienten von etwa 30 °/cm schieden sich am anderen Rohrende bis zu 1 mm große farblose und durchsichtige Kristalle der trigonalen Phase ab.

Für die röntgenographischen Untersuchungen fand ein angenähert prismatisches Bruchstück mit 0,12 mm Durchmesser und 0,18 mm Länge Verwendung. Die Gitterkonstanten wurden aus *Buerger*-Präzessions-Aufnahmen (MoK α -Strahlung) bestimmt (Tab. 1) und stimmen mit den von *Völlenkle*, *Wittmann* und *Nowotny*³ aus Pulveraufnahmen ermittelten Werten sehr gut überein.

Präzessions-Aufnahmen um [001] sowie *Weissenberg*-Aufnahmen um [010] zeigen die Symmetrie R . . . ; die systematischen Auslöschungen (hkl nur mit $-h + k + l = 3n$ und $00l$ nur mit $l = 3n$ vorhanden) entsprechen den Raumgruppen $R 3-C_3^4$, $R \bar{3}-C_{3i}^2$, $R 32-D_3^7$ und $R \bar{3} m - D_{3d}^5$, in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten^{2, 11}.

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden für $Si_5O[PO_4]_6$

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
0	0	3	152	199	1	1	24	62	56	0	3	21	132	131	3	5	16	93	100
1	1	1	210	257	1	1	24	47	42	-1	3	27	106	97	4	4	5	38	37
1	0	1	114	111	1	1	27	79	79	-1	3	2	67	64	4	5	5	64	68
2	0	1	223	241	1	1	50	33	33	-1	3	5	58	48	4	5	5	33	33
0	0	0	117	60	0	1	1	38	58	-1	3	8	58	51	5	5	11	28	27
0	0	0	104	106	0	1	5	138	139	-1	3	11	104	104	5	5	3	28	27
0	0	0	151	166	0	1	1	138	137	-1	3	11	140	138	5	5	3	62	68
0	0	0	172	170	0	1	11	162	91	-2	3	7	36	31	-3	5	4	110	110
0	0	0	170	166	0	1	14	145	39	-2	3	7	138	146	-3	5	10	86	85
0	0	0	43	36	0	1	23	123	123	-2	3	10	28	26	-3	5	16	127	122
0	0	0	39	38	-1	2	3	151	103	-2	3	13	123	123	-3	5	25	44	42
1	0	7	73	76	-1	2	3	151	171	-2	3	16	129	126	-3	5	9	54	52
1	0	10	38	34	-1	2	6	120	171	-2	3	19	120	121	-4	5	9	23	21
1	0	13	54	50	-1	2	6	120	175	-2	3	22	76	71	-4	5	12	54	54
1	0	22	131	135	-1	2	12	86	105	-2	3	25	71	71	-4	5	15	23	30
1	0	25	39	30	-1	2	15	86	86	-2	3	28	107	120	-4	5	18	94	94
1	0	28	62	61	-1	2	18	181	164	-2	3	3	105	103	-4	5	21	61	55
1	0	31	25	23	-1	2	21	195	154	-2	4	8	190	209	-4	5	24	62	63
2	0	2	56	52	-1	2	24	102	103	-3	4	11	209	241	-4	5	24	57	56
2	0	5	201	241	-1	2	27	63	62	-3	4	4	90	97	-1	6	10	57	62
2	0	8	138	137	-1	2	30	93	96	-5	4	4	34	33	3	6	9	65	65
2	0	11	102	95	-1	2	30	93	26	5	4	13	34	33	3	6	6	58	61
2	0	14	92	83	0	2	7	59	26	5	4	0	138	135	3	6	9	57	57
2	0	14	60	54	0	2	7	57	61	4	4	3	49	43	2	6	2	41	40
2	0	20	44	38	0	2	13	70	68	4	4	6	33	29	2	6	5	48	50
2	0	23	39	37	0	2	13	70	206	4	4	9	87	87	2	6	8	23	17
2	0	26	44	38	0	2	16	195	206	4	4	12	79	82	2	6	11	59	59
3	0	3	113	113	1	2	11	93	87	4	4	15	79	86	2	6	14	29	30
3	0	3	129	129	1	2	11	126	148	3	4	2	91	87	2	6	17	29	31
3	0	3	145	134	1	2	17	156	148	3	4	8	99	97	-2	6	1	39	32
3	0	9	45	42	1	2	20	81	79	3	4	11	76	75	-2	6	10	59	59
3	0	12	187	202	1	2	23	92	97	3	4	14	57	55	-2	6	19	28	41
3	0	15	123	118	1	2	26	36	32	3	4	17	47	48	0	6	0	93	92
3	0	16	59	53	1	2	29	35	35	3	4	20	35	39	0	6	3	79	82
3	0	18	43	38	2	2	6	152	155	3	4	1	48	46	0	6	6	68	91
3	0	21	91	86	2	2	9	35	35	2	4	4	170	172	0	6	12	54	53
4	0	1	76	65	2	2	15	20	20	2	4	10	125	129	0	6	15	38	38
4	0	4	64	56	2	2	16	123	124	2	4	16	116	116	0	6	18	43	41
4	0	7	37	30	2	2	18	101	103	1	4	0	147	146	-1	6	2	108	104
4	0	10	174	169	2	2	27	101	103	1	4	3	171	165	-1	6	5	178	184
4	0	22	64	72	3	2	1	103	92	1	4	9	63	62	-1	6	8	94	92
5	0	25	31	31	3	2	1	123	28	1	4	12	94	93	-1	6	11	54	54
5	0	2	114	108	3	2	7	184	198	1	4	15	43	44	-1	6	14	34	29
5	0	5	131	125	3	2	13	110	116	1	4	21	47	47	-1	6	17	105	105
5	0	8	129	105	3	2	16	110	110	1	4	19	40	37	-1	6	23	60	64
5	0	8	44	41	3	2	19	45	40	0	4	19	111	105	-2	6	7	97	95
5	0	14	77	73	3	2	25	78	78	0	4	2	111	105	-2	6	10	42	39
5	0	17	53	52	3	2	25	82	78	0	4	5	124	118	-2	6	16	44	36
5	0	20	40	47	4	2	8	45	45	0	4	8	141	138	-2	6	19	50	41
5	0	23	52	52	4	2	8	43	35	0	4	11	164	170	-2	6	22	59	63
6	0	3	67	64	4	2	14	111	115	0	4	14	61	57	-3	6	3	25	25
6	0	6	67	64	4	2	14	111	115	0	4	20	50	42	-3	6	6	41	35
6	0	9	35	28	4	2	17	42	38	0	4	23	103	105	-3	6	21	52	46

Verfeinerung der Kristallstruktur

Die Intensitäten wurden aus integrierten *Weissenberg*-Aufnahmen um [010] (CuK α -Strahlung, 0. bis 7. Schichtebene) ermittelt und die Schwärzungen der integrierten Reflexe mit einem Mikrodensitometer (Fa. Enraf-Nonius, Modell II, Blendendurchmesser 0,3 mm) gemessen.

Tabelle 4. *Interatomare Abstände (Å) und Winkel (Grad) für Si₅O[PO₄]₆; Standardabweichungen der letzten Stellen in Klammern*

[Si (1) O ₆]-Oktaeder:			
Si (1)—O (3 ^I)	1,758 (5)	(6 ×)	O (3 ^I)—Si (1)—O (3 ^{II}) 180,0 (1) (3 ×)
			O (3 ^I)—Si (1)—O (3 ^V) 92,3 (1) (6 ×)
			O (3 ^I)—Si (1)—O (3 ^{IV}) 87,7 (1) (6 ×)
[Si (2) O ₆]-Oktaeder:			
Si (2)—O (2 ^I)	1,791 (6)	(3 ×)	O (2 ^I)—Si (2)—O (2 ^{II}) 90,4 (3) (3 ×)
Si (2)—O (5 ^I)	1,744 (6)	(3 ×)	O (2 ^I)—Si (2)—O (5 ^I) 89,9 (3) (3 ×)
Mittelwert	1,768		O (2 ^I)—Si (2)—O (5 ^{II}) 90,1 (3) (3 ×)
			O (2 ^I)—Si (2)—O (5 ^{III}) 179,4 (3) (3 ×)
			O (5 ^I)—Si (2)—O (5 ^{II}) 89,6 (3) (3 ×)
[Si (3) O ₄]-Tetraeder:			
Si (3)—O (1)	1,593 (3)	(1 ×)	O (4 ^I)—Si (3)—O (4 ^{II}) 110,9 (1) (3 ×)
Si (3)—O (4 ^I)	1,611 (6)	(3 ×)	O (1)—Si (3)—O (4 ^I) 108,0 (3) (3 ×)
Mittelwert	1,607		Mittelwert 109,5
[PO ₄]-Tetraeder:			
P—O (2)	1,526 (6)	(1 ×)	O (2 ^I)—P—O (3 ^I) 113,7 (3) (1 ×)
P—O (3 ^I)	1,509 (6)	(1 ×)	O (2 ^I)—P—O (4 ^I) 105,1 (3) (1 ×)
P—O (4 ^I)	1,577 (6)	(1 ×)	O (2 ^I)—P—O (5 ^I) 113,2 (3) (1 ×)
P—O (5)	1,502 (6)	(1 ×)	O (3 ^I)—P—O (4 ^I) 107,9 (3) (1 ×)
Mittelwert	1,529		O (3 ^I)—P—O (5 ^I) 107,5 (3) (1 ×)
			O (4 ^I)—P—O (5 ^I) 109,3 (3) (1 ×)
			Mittelwert 109,5

Die Intensitätswerte wurden bei der Umrechnung in Strukturfaktoren F_0 mit *Lorentz*- und *Polarisations*faktoren sowie *Absorptions*faktoren für zylindrische Kristalle ($\mu R = 0,64$) korrigiert¹⁶. Insgesamt wurden 636 Reflexintensitäten erfaßt; davon entsprachen 418 Reflexintensitäten der asymmetrischen Einheit des reziproken Gitters.

Die Verfeinerung der Kristallstruktur erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, wobei die Parameter der Kristallstruktur $\text{Ge}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$ als Ausgangswerte eingesetzt wurden. Als Gewichtsfunktion für die beobachteten Reflexe diente das Schema von *Hughes*¹⁷. Die Ausgleichsrechnung lieferte für isotrope Temperaturkoeffizienten und unter Zugrundelegung der Atomfaktoren für neutrale Atome¹⁸ einen *R*-Wert von 6,0%.

Die verfeinerten Atomparameter und die isotropen Temperaturkoeffizienten sowie die beobachteten und berechneten Strukturamplituden sind in Tab. 2 und 3 angeführt.

Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

Die Verfeinerung der Kristallstruktur des Pentasilicium-oxid-hexaphosphats $\text{Si}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$ bestätigt die Isotypie mit der kürzlich veröffentlichten Kristallstruktur von $\text{Ge}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$ ¹.

Es handelt sich um ein Orthophosphat. Die in den $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern auftretenden (P—O)-Abstände von 1,50₂—1,57₇ Å (Tab. 4) ent-

Tabelle 5. *Mittlere interatomare Abstände in Å, für Verbindungen mit $[\text{SiO}_6]$ -Oktaedern*

	Si[6]—O	O—O	Literatur
$\text{Si}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$	1,76 ₃	2,49 ₇	
SiP_2O_7 , AI	1,75	2,48	13
SiP_2O_7 , AIII	1,80	2,49 ₃	14
SiP_2O_7 , AIV	1,76 ₃	2,54	15
$\text{Ca}_3[\text{Si}(\text{OH})_6](\text{SO}_4)(\text{CO}_3) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, Thaumasit	1,78 ₃	2,52	22
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_2[(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3\text{Si}]$, Pyridinium-tris-(o-phenylen- dioxy)-siliconat	1,78 ₄	2,52 ₇	23
SiO_2 , Stishovit	1,76 ₈	2,49 ₈	24
SiO_2 , Stishovit	1,77 ₈	2,51 ₃	25

sprechen den für Orthophosphate angegebenen Werten^{19, 20}. Der Mittelwert der (P—O)-Abstände, 1,52₉ Å, stimmt mit den für die Verbindungen $\text{Ge}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$ und $\text{Ge}(\text{OH})\text{PO}_4$ gefundenen Mittelwerten (1,52₅ bzw. 1,52₁ Å) ausgezeichnet überein^{1, 21}.

Während in den bisher im System SiO_2 — P_2O_5 untersuchten Kristallstrukturen die Siliciumatome ausschließlich oktaedrische Sauerstoffkoordination besitzen^{12–15}, weisen die Siliciumatome in der Verbindung $\text{Si}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$ gegenüber den Sauerstoffatomen sowohl oktaedrische als auch tetraedrische Koordination auf.

Die $[\text{SiO}_6]$ -Polyeder bilden nahezu unverzerrte singuläre Oktaeder mit einem mittleren (Si—O)-Abstand von 1,76₈ Å (Tab. 4) und einem mittleren (O—O)-Abstand von 2,49₃ Å. Wie aus Tab. 5 zu entnehmen ist, stimmen die Abstände mit den bisher bekannten Werten sehr gut überein. Der mittlere (O—O)-Abstand ist von derselben Größe wie der (O—O)-Abstand der $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder mit 2,49₅ Å, ohne daß zwischen $[\text{SiO}_6]$ -Oktaedern und $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern gemeinsame Kanten auftreten.

Die tetraedrisch von Sauerstoffatomen koordinierten Si-Atome sind über das gemeinsame Sauerstoffatom O(1) (Punktsymmetrie $\bar{3}$) zu einer $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Doppeltetraedergruppe verbunden. Diese Gruppe weist einen symmetriebedingten Si(3)—O(1)—Si(3)-Bindungswinkel von 180° auf, während die meisten in Silicaten und SiO_2 -Modifikationen auftretenden Si—O—Si-Bindungswinkel zwischen 128° und 166° (Mittelwert 140°) liegen²⁶. Weder die Differenz-*Fourier*-Synthesen noch der Temperaturkoeffizient für O(1) geben einen Anhaltspunkt für ein eventuelles Abweichen des Sauerstoffatoms O(1) aus der speziellen Punktlage 3 (b). Die (Si—O)-Brückenbindung der $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Gruppe

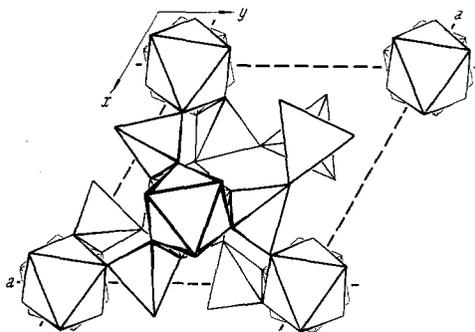


Abb. 1. Die Kristallstruktur von $\text{Si}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$ projiziert in Richtung der z -Achse von $z = 0-0,4$

unterscheidet sich mit $1,59_3 \text{ \AA}$ nur geringfügig von der terminalen (Si—O)-Bindung mit $1,61_1 \text{ \AA}$; dies stimmt sehr gut mit den entsprechenden Abständen in den Verbindungen Thortveitit $\text{Se}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ^{27, 28}, $\text{Ba}_3\text{Si}_4\text{Nb}_6\text{O}_{26}$ ²⁹ und Coesit SiO_2 ³⁰ überein, in denen ebenfalls Si—O—Si-Winkel von 180° auftreten.

Der Mittelwert für den Si^[6]—O—P-Bindungswinkel ist mit $142,7^\circ$ etwas größer als der entsprechende Wert für die isotype Germaniumverbindung mit $140,4^\circ$ ¹.

Die Abb. 1 zeigt den Aufbau der Kristallstruktur. Die Si-Atome besetzen ausschließlich spezielle Punktlagen in den dreizähligen Inversionsachsen, so daß sich in dieser Richtung eine sich wiederholende Abfolge von jeweils drei singulären $[\text{SiO}_6]$ -Gruppen und einer $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Gruppe ergibt. Diese Anordnung wird durch Orthophosphat-Gruppen, die sich entlang $[001]$ nach einer dreizähligen Schraubenachse wiederholen, zu einem dreidimensionalen Strukturverband verknüpft. Die $[\text{PO}_4]$ -Gruppen verbinden jeweils zwei in einer dreizähligen Inversions-

achse übereinanderliegende $[\text{SiO}_6]$ -Oktaeder mit je einem $[\text{SiO}_6]$ -Oktaeder und einem $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder auf den benachbarten dreizähligen Inversionsachsen.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. A. Wittmann, danke ich für die Förderung dieser Arbeit.

Die Rechenarbeiten wurden an der Rechenanlage IBM 7040 des Rechenzentrums der Technischen Hochschule in Wien durchgeführt. Für die Überlassung der Rechenprogramme danke ich Herrn Dr. H. Völlenkke.

Weiters danke ich der Oesterreichischen Nationalbank und der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien, durch deren finanzielle Unterstützung die bei dieser Arbeit verwendeten wissenschaftlichen Geräte angeschafft werden konnten.

Literatur

- ¹ H. Mayer und H. Völlenkke, *Mh. Chem.* **103**, 1560 (1972).
- ² H. Völlenkke, Dissertation, Universität Wien, 1964.
- ³ H. Völlenkke, A. Wittmann und H. Nowotny, *Mh. Chem.* **94**, 819 (1963).
- ⁴ T. Y. Tien und F. A. Hummel, *J. Amer. Ceram. Soc.* **45**, 422 (1962).
- ⁵ A. Boullé und R. Jary, *C. r. hebdomad. Sé. acad. Sci. Paris* **237**, 161 und 328 (1953).
- ⁶ W. Gerrard und G. Jeacocke, *Chemistry and Ind.* 1959, 704.
- ⁷ G. B. Seifer, *J. neorg. Khim.* **7**, 2806 (1962); *Chem. Abstr.* **58**, 9855 (1963).
- ⁸ J. Lecomte, A. Boullé, C. Dorémieux-Morin und B. Lelong, *C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. Paris* **255**, 621 (1962); **257**, 3437 (1963); **258**, 131 (1964).
- ⁹ B. Lelong, Dissertation, Universität Paris, 1964.
- ¹⁰ H. Makart, *Helv. chim. Acta* **50**, 399 (1967).
- ¹¹ F. Liebau, G. Bissert und N. Köppen, *Z. anorg. allgem. Chem.* **359**, 113 (1968).
- ¹² R. G. Levi und G. Peyronel, *Z. Kristallogr.* **92**, 190 (1935).
- ¹³ E. Tillmanns, W. Gebert und W. H. Baur, *Fortschr. Miner.* **50** (Beiheft 1), 97 (1972).
- ¹⁴ G. Bissert und F. Liebau, *Acta Cryst. [Kopenhagen]* **B 26**, 233 (1970).
- ¹⁵ F. Liebau und K.-F. Hesse, *Z. Kristallogr.* **133**, 213 (1971).
- ¹⁶ International tables for X-ray crystallography. Birmingham: The Kynoch Press. 1959.
- ¹⁷ E. W. Hughes, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737 (1941).
- ¹⁸ International tables for X-ray crystallography. Vol. 3. Birmingham: The Kynoch Press. 1959.
- ¹⁹ F. Liebau, *Fortschr. Miner.* **42**, 266 (1966).
- ²⁰ D. E. C. Corbridge, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* **94**, 271 (1971).
- ²¹ H. Mayer und H. Völlenkke, *Z. Kristallogr.* **136**, 387 (1972).
- ²² F. Liebau, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* **94**, 239 (1971).
- ²³ J. J. Flynn und F. D. Boer, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 5756 (1969).
- ²⁴ S. M. Stishov und N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* **143**, 951 (1962).

- ²⁵ *A. Preisinger*, Naturwiss. **49**, 345 (1962).
²⁶ *F. Liebau*, Acta Cryst. [Kopenhagen] **14**, 1103 (1961).
²⁷ *D. W. J. Cruickshank*, *H. Lynton* und *G. A. Barclay*, Acta Cryst. [Kopenhagen] **15**, 491 (1962).
²⁸ *C. T. Prewitt* (persönl. Mitteilung an *S. J. Louisnathan* und *J. V. Smith*, Z. Kristallogr. **132**, 288 (1970).
²⁹ *R. D. Shannon* und *L. Katz*, Acta Cryst. [Kopenhagen] **B 26**, 105 (1970).
³⁰ *T. Araki* und *T. Zoltai*, Z. Kristallogr. **129**, 381 (1969).

Dr. H. Mayer
Institut für Mineralogie
Technische Hochschule Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Österreich