

## Die Kristallstruktur eines neuen Alkalidigermanats, $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$

Erich Halwax\* und Horst Völlenkle

Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie,  
Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 25. April 1986. Angenommen 25. Juni 1986)

*The Crystal Structure of a New Alkali Digermanate,  $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$*

$\text{Na}_4\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  is monoclinic, space group  $P2_1$  (No. 4),  $a = 6.010(3)$ ,  $b = 6.020(3)$ ,  $c = 29.26(1) \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 119.9(1)^\circ$  and  $Z = 4$ . Its crystal structure has been determined from 1210 single crystal X-ray reflections and refined to  $R = 0.114$ . The structure contains two independent  $\text{Ge}_2\text{O}_7$  groups, the  $(\text{GeOGe})$  angles of which are  $128$  and  $132^\circ$ .

(Keywords: Alkali digermanate; Crystal structure; Germanate)

### Einleitung

Digermanate der allgemeinen Zusammensetzung  $M_a[\text{Ge}_2\text{O}_7]_b$  sind für  $M = \text{Al}, \text{Ag}, \text{Tl}$  and  $\text{Pb}$  [1—5], für die Alkalimetalle [6—9] und für die Elemente der Seltenen Erden [10—13] in der Literatur beschrieben worden. Darüber hinaus sind analoge Digermanate mit verschiedenen Kationen, wie etwa  $\text{Ba}_2\text{FeGe}_2\text{O}_7$  [14] und  $\text{NdAlGe}_2\text{O}_7$  [15], bekannt. Die genannten Verbindungen enthalten sämtlich isolierte  $[\text{Ge}_2\text{O}_7]$ -Gruppen, mit Ausnahme der Digermanate der Seltenen Erden  $\text{La—Gd}$ , in denen  $[\text{GeO}_4]$ - und  $[\text{Ge}_3\text{O}_{10}]$ -Gruppen nebeneinander vorliegen.

Von den Digermanaten der Alkalimetalle sind bislang nur  $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  und  $\text{K}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  strukturell untersucht worden [6, 9]. Die entsprechenden Verbindungen des Rubidiums und Cäsiums sind nach Schartau und Hoppe [8] auf Grund von Einkristall-Filmaufnahmen mit  $\text{K}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  isotyp. Von  $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  sind nur einige  $d$ -Werte (ohne Indizierung) bekannt [7].

Die Verbindung  $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  wurde im Zuge von Untersuchungen im Dreistoffsystem  $\text{Na}_2\text{O—K}_2\text{O—GeO}_2$  sichergestellt und ist das erste pseudoternäre Alkalidigermanat. Auf Grund der Röntgenstrukturanalyse liegt ein eigener neuer Strukturtyp vor.

### Experimentelles

Die Verbindung läßt sich durch Reaktion von äquimolaren Anteilen von  $\text{NaKGeO}_3$  [16],  $\text{NaOH}$  (p.A., Fa. Merck) und  $\text{KOH}$  (p.A., Fa. Merck) synthetisieren. Umsetzen bei  $450^\circ\text{C}$  im Nickeltiegel liefert nur ein polykristallines Produkt. Zur Darstellung von Einkristallen wurde das fein gepulverte Gemenge der Ausgangsstoffe bei  $450^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht (Haltezeit 10 min), bis  $650^\circ\text{C}$  aufgeheizt und bei  $560^\circ\text{C}$  während 68 Stunden getempert. Da alle Reaktionskomponenten stark hygroskopisch sind, hatten die präparativen Arbeiten in einer glove-box unter trockenem Stickstoff zu erfolgen. Für die Einkristalluntersuchung wurde ein in polarisiertem Licht gut auslöschendes Kristallindividuum in einer Glaskapillare eingeschmolzen. Der Kristall hatte die Form eines länglichen Plättchens mit den Abmessungen  $0.23 \times 0.08 \times 0.02$  mm.

Die Vermessung auf dem Vierkreisdiffraktometer (PW1100) ergab eine monokline Elementarzelle mit pseudo-hexagonaler Metrik. Auf Grund der beobachteten Intensitäten konnte eine hexagonale, trigonale oder orthorhombische Symmetrie ausgeschlossen werden. Die einzig gefundene systematische Auslöschung  $00l$  nur mit  $l = 2n$  weist auf die beiden möglichen Raumgruppentypen  $P2_1$  und  $P2_1/m$  hin.

Die genauen Gitterparameter und die Bedingungen der Intensitätsmessung sind aus Tabelle 1 zu entnehmen. Die Zersetzung des Kristalls wurde durch stündliche Messung dreier Referenzreflexe kontrolliert (Abfall der Intensitäten im Lauf der Messung auf 75% ihres anfänglichen Wertes). Vor der Datenreduktion (Korrektur mit  $1/Lp$ ) wurden die beobachteten Reflexintensitäten mit dem Intensitätsverlauf der Referenzreflexe korrigiert.

Die aus Guinier-Diagrammen erhaltenen Gitterparameter stimmen mit den Werten aus der Einkristalluntersuchung gut überein, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt:

Ansatz	pulverförmige Probe		Einkristall ( $\text{ThO}_2$ -Tiegel)
	Ni-Tiegel	$\text{ThO}_2$ -Tiegel	
$a$ [Å]	6.007 (3)	6.015 (2)	6.010 (3)
$b$	6.021 (5)	6.025 (2)	6.020 (3)
$c$	29.255 (9)	29.305 (6)	29.26 (1)
$\gamma$ [°]	119.80 (3)	119.79 (2)	119.9 (1)

### Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Die Struktur wurde mit direkten Methoden (MULTAN 78 [19]) in der Raumgruppe  $P2_1$  bestimmt (160 normalisierte Strukturamplituden mit  $|E| > 1.57$ , 1043  $\sum_2$ -Beziehungen, 8 Startreflexe). Für die nicht bekannte Zusammensetzung der Verbindung wurden zunächst ein Orthogermanat („ $\text{Na}_2\text{K}_2\text{GeO}_4$ “) und, da aus einem analogen Ansatz ( $\text{K}_2\text{GeO}_3 + 2\text{KOH}$ ) unter ähnlichen Synthesebedingungen die Phase  $\text{K}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  erhalten wurde [9], auch ein Digermanat („ $\text{Na}_3\text{K}_3\text{Ge}_2\text{O}_7$ “) in Betracht gezogen. Abgesehen vom Na/K-Verhältnis erwies sich die zweite Annahme als richtig. Eine mit den Phasen des „besten“ Phasensatzes gerechnete  $E$ -Synthese lieferte mit den acht höchsten Peaks auf Grund der deutlich unterschiedlichen

Tabelle 1. *Kristallographische Daten für Na<sub>4</sub>K<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> mit Einzelheiten zur Datenkollektion und Angaben zur Verfeinerung*

Raumgruppentyp	P2 <sub>1</sub> (Nr. 4)
Kristallabmessungen [mm]	0.23 x 0.08 x 0.02
a [Å]	6.010(3) verfeinert mit
b	6.020(3) dem Programm
c	29.26(1) PARAM aus
$\lambda$ [Å]	119.9(1) XRAY 76 [17]
V [Å <sup>3</sup> ]	918(1)
Z; D <sub>x</sub> [gcm <sup>-3</sup> ]	4; 3.09
Vierkreisdiffraktometer	Philips PW 1100, MoK $\alpha$
$\omega$ -Bereich [°]	3-28 ( $\omega$ -scans für $\omega < 16^\circ$ , sonst $\omega/2\theta$ -scans)
insgesamt gemessene Reflexe (k $\geq$ 0, l $\geq$ 0)	2428
davon systematisch ausgelöscht	17
symmetrieunabhängige Reflexe	2237
davon mit F <sub>0</sub> $\geq$ 6 $\sigma$ (F <sub>0</sub> )	1210
Art der Verfeinerung	full-matrix least squares (SHELX 76 [18]), alle Atome isotrop
Zahl der verfeinerten Parameter	120
mit F <sub>0</sub> $\geq$ 6 $\sigma$ (F <sub>0</sub> ) in die Verfeinerung einbezogene Reflexe	1210
Wichtungsschema	w = 1 für alle Reflexe
Maxima der Differenz- elektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	2.5-2.9 (in der Nähe der Ge-Atome)
R; R <sub>w</sub>	0.114; 0.137

Peakhöhen die Positionen von 4 Ge- und 4 K-Atomen (woraus abweichend von der anfänglichen Annahme die Zusammensetzung Na<sub>4</sub>K<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> folgt) und überdies die Lagen zweier Na-Atome. Die Lagen der fehlenden Na-Atome und jene der 14 O-Atome wurden aus zwei *Fourier*-Synthesen entnommen. Die Verfeinerung der Struktur konvergierte mit isotropen Temperaturkoeffizienten für alle Atome und Einheitsgewichten für 1210 Reflexe mit F<sub>0</sub>  $\geq$  6 $\sigma$ (F<sub>0</sub>) gegen einen R-Wert von 0.114 (weitere Einzelheiten siehe Tabelle 1).

Um die Richtung der polaren Achse zu bestimmen, wurden unter Berücksichtigung der Korrektur für anomale Dispersion unter sonst gleichen Bedingungen zwei zueinander inverse Modelle verfeinert (gewichtete R-Werte 0.1369 bzw. 0.1376). Der Unterschied der R-Werte beider Verfeinerungen ist zwar klein, aber nach dem *Hamilton-Test* [20] ausreichend signifikant (0.1376/0.1369 = 1.0051 >  $\mathcal{R}_{1,1210-120,0.005} = 1.0036$ ). Für das Modell mit dem kleineren R-Wert sprechen auch die

Unterschiede in den Abständen Ge—O (Brücke), die mit 0.06 und 0.01 Å im Mittel etwas kleiner sind als im inversen Modell (0.05 und 0.08 Å).

Wie aus der Liste der verfeinerten Atomparameter (Tabelle 2) ersichtlich, ist der  $U$ -Wert für das Na-Atom Na(3) mit  $0.010 \text{ \AA}^2$  deutlich kleiner als für die übrigen Na-Atome (Mittel  $0.023 \text{ \AA}^2$ ). Die partielle Besetzung dieser Lage mit Kalium führte auf einen Besetzungsparameter für K von 0.28(16) mit  $U = 0.024(8) \text{ \AA}^2$ . Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß die Verbindung, ausgehend von der Idealzusammensetzung  $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , etwas Na gegen K auszutauschen vermag.

Die in die Rechnung eingesetzten Streukurven (neutrale Atome) sowie die Korrekturterme für anomale Dispersion sind den International Tables [21] entnommen. Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturamplituden kann von den Autoren angefordert werden. Wichtige Abstände und Winkel sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 2. Ortsparameter und isotrope Temperaturkoeffizienten für  $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Raumgruppentyp:  $P2_1$  (Nr. 4). Standardabweichungen der letzten Dezimalen in Klammern

Atom	x	y	z	$U/\text{\AA}^2$
Na(1)	0.256(5)	0.519(5)	0.1609(10)	0.037(7)
Na(2)	0.114(5)	0.950(4)	0.1663(8)	0.022(5)
Na(3)	0.672(4)	0.319(4)	0.1756(7)	0.010(4) <sup>a</sup>
Na(4)	0.345(4)	0.006(4)	0.2661(8)	0.018(5)
Na(5)	0.891(5)	0.075(5)	0.3447(9)	0.026(6)
Na(6)	0.700(4)	0.099(5)	0.4407(8)	0.020(5)
Na(7)	0.901(4)	0.702(5)	0.4430(9)	0.022(5)
Na(8)	0.286(4)	0.513(4)	0.4490(8)	0.018(5)
K(1)	0.356(2)	0.240(2)	0.0507(6)	0.025(3)
K(2)	0.044(3)	0.593(3)	0.0522(7)	0.035(4)
K(3)	0.714(3)	0.737(3)	0.2468(5)	0.025(3)
K(4)	0.566(3)	0.373(3)	0.3528(7)	0.038(4)
Ge(1)	0.6989(11)	0.8848(10)	0	0.010(1)
Ge(2)	0.6867(11)	0.9256(11)	0.1100(3)	0.014(1)
Ge(3)	0.0745(11)	0.3945(11)	0.2552(3)	0.013(1)
Ge(4)	0.2355(11)	0.6842(11)	0.3556(3)	0.015(1)
O(1)	0.435(8)	0.630(8)	-0.0302(15)	0.023(10)
O(2)	0.976(7)	0.904(7)	-0.0161(14)	0.016(8)
O(3)	0.713(8)	1.189(7)	-0.0042(15)	0.019(9)
O(4)	0.655(7)	0.772(7)	0.0580(16)	0.017(8)
O(5)	0.978(7)	1.231(7)	0.1149(14)	0.015(8)
O(6)	0.408(8)	0.954(8)	0.1197(15)	0.024(10)
O(7)	0.687(8)	0.687(8)	0.1471(16)	0.025(10)
O(8)	0.078(8)	0.623(8)	0.2242(15)	0.021(10)
O(9)	0.215(9)	0.243(8)	0.2261(16)	0.028(10)
O(10)	-0.227(8)	0.197(8)	0.2743(15)	0.023(9)
O(11)	0.277(7)	0.519(7)	0.3066(13)	0.012(8)
O(12)	0.131(9)	0.899(9)	0.3397(16)	0.035(12)
O(13)	0.524(7)	0.803(7)	0.3855(14)	0.018(9)
O(14)	-0.003(7)	0.441(7)	0.3913(13)	0.011(8)

<sup>a</sup> Lage enthält wahrscheinlich etwas Kalium

Tabelle 3. Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] in der Struktur von  $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ; die Fehler der Abstände betragen  $0.05 \text{\AA}$ , die der Winkel  $2^\circ$ 

## Symmetriecode:

(I)	$-1+x, -1+y, z$	(II)	$-1+x, y, z$
(III)	$x, 1+y, z$	(IV)	$x, -1+y, z$
(V)	$1+x, y, z$	(VI)	$1+x, -1+y, z$
(VII)	$1-x, 1-y, 1/2+z$	(VIII)	$2-x, 1-y, 1/2+z$
(IX)	$2-x, 2-y, 1/2+z$	(X)	$1-x, 2-y, 1/2+z$
(XI)	$1+x, 1+y, z$		

## Digermanatgruppe A:

Ge(1)-O(2)	1.68	O(2)-Ge(1)-O(3)	112
-O(3)	1.80	-O(1)	110
-O(1)	1.80	-O(4)	104
-O(4)	1.80	O(3)-Ge(1)-O(1)	114
		-O(4)	112
		O(1)-Ge(1)-O(4)	104
Ge(2)-O(4)	1.74	O(4)-Ge(2)-O(6)	109
-O(6)	1.79	-O(7)	99
-O(7)	1.80	-O(5)	114
-O(5)	1.80	O(6)-Ge(2)-O(7)	111
		-O(5)	112
Ge(1)-O(4)-Ge(2)	132	O(7)-Ge(2)-O(5)	112

## Digermanatgruppe B:

Ge(3)-O(8)	1.64	O(8)-Ge(3)-O(10)	110
-O(10)	1.69	-O(9)	111
-O(9)	1.75	-O(11)	112
-O(11)	1.84	O(10)-Ge(3)-O(9)	115
		-O(11)	106
		O(9)-Ge(3)-O(11)	103
Ge(4)-O(13)	1.75	O(13)-Ge(4)-O(12)	118
-O(12)	1.76	-O(14)	106
-O(14)	1.79	-O(11)	104
-O(11)	1.83	O(12)-Ge(4)-O(14)	109
		-O(11)	113
Ge(3)-O(11)-Ge(4)	128	O(14)-Ge(4)-O(11)	107

## Natrium-Sauerstoff- und Kalium-Sauerstoff-Abstände:

Na(1)-O(5) <sup>I</sup>	2.17	Na(2)-O(6)	2.22	Na(3)-O(7)	2.33
-O(7)	2.30	-O(7) <sup>II</sup>	2.32	-O(6) <sup>IV</sup>	2.56
-O(8)	2.37	-O(9) <sup>III</sup>	2.34	-O(8) <sup>V</sup>	2.62
-O(9)	2.46	-O(8)	2.53	-O(5) <sup>IV</sup>	2.79
-O(6)	2.60	-O(5) <sup>II</sup>	2.68	-O(9)	2.95
Mittel	2.38	Mittel	2.42	-O(10) <sup>V</sup>	3.11
alle übrigen >	3.67	alle übrigen >	3.98	Mittel	2.73
				alle übrigen >	3.81
Na(4)-O(10) <sup>V</sup>	2.25	Na(5)-O(12) <sup>VI</sup>	2.18	Na(6)-O(13) <sup>IV</sup>	2.24
-O(9)	2.26	-O(13) <sup>IV</sup>	2.32	-O(1) <sup>VII</sup>	2.32
-O(8) <sup>IV</sup>	2.39	-O(14) <sup>V</sup>	2.39	-O(2) <sup>VIII</sup>	2.33
-O(12) <sup>IV</sup>	2.42	-O(10) <sup>V</sup>	2.41	-O(14) <sup>V</sup>	2.42
Mittel	2.33	-O(11) <sup>V</sup>	2.76	-O(3) <sup>VII</sup>	2.73
alle übrigen >	2.99	Mittel	2.41	Mittel	2.41
		alle übrigen >	3.70	alle übrigen >	4.13

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Na(7)-O(1) <sup>VII</sup>	2.16	Na(8)-O(3) <sup>X</sup>	2.25	K(1)-O(6) <sup>IV</sup>	2.77
-O(2) <sup>IX</sup>	2.42	-O(14)	2.30	-O(4)	2.79
-O(14) <sup>V</sup>	2.45	-O(1) <sup>VII</sup>	2.32	-O(3) <sup>IV</sup>	2.82
-O(3) <sup>IX</sup>	2.59	-O(2) <sup>VII</sup>	2.43	-O(2) <sup>I</sup>	2.92
Mittel	2.41	-O(13)	2.46	-O(5) <sup>I</sup>	2.93
alle übrigen >	3.11	Mittel	2.35	-O(1)	3.20
		alle übrigen >	3.72	Mittel	2.91
				alle übrigen >	3.72
K(2)-O(5) <sup>I</sup>	2.72	K(3)-O(8) <sup>V</sup>	2.68	K(4)-O(14) <sup>V</sup>	2.67
-O(3) <sup>I</sup>	2.79	-O(10) <sup>XI</sup>	2.73	-O(11)	2.67
-O(2) <sup>II</sup>	2.90	-O(11)	2.87	-O(12) <sup>IV</sup>	2.77
-O(6)	2.94	-O(7)	2.93	-O(13)	2.89
-O(4) <sup>II</sup>	3.03	-O(9)	3.05	-O(10) <sup>V</sup>	3.05
-O(4)	3.27	-O(9) <sup>XI</sup>	3.09	Mittel	2.81
-O(1)	3.29	Mittel	2.89	alle übrigen >	3.31
Mittel	2.99	alle übrigen >	3.48		
alle übrigen >	3.72				
Kürzeste Kation-Kation-Abstände:	Ge..Ge	3.23	Ge..K	3.34	
	K..K	3.38	Ge..Na	2.86	
	Na..Na	2.97	K..Na	3.15	

### Diskussion

Die Kristallstruktur der Verbindung  $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  ist aus isolierten  $[\text{Ge}_2\text{O}_7]$ -Doppeltetraedern aufgebaut, wobei die beiden kristallographisch unabhängigen Zweiergruppen (in Abb. 1 mit A und B bezeichnet) annähernd parallel zu  $\bar{c}$  angeordnet sind (Winkel der Ge—Ge-Vektoren mit  $\bar{c}$  5 und  $27^\circ$ ). Die Metrik der Elementarzelle ist mit  $a \sim b$  und  $\gamma \sim 120^\circ$  zwar pseudo-hexagonal, doch ist aus der Projektion längs  $[001]$  keine entsprechende pseudo-hexagonale Atomanordnung zu erkennen (Abb. 2).

Der mittlere Ge—O-Abstand beider Zweiergruppen entspricht mit  $1.766 \text{ \AA}$  gut den aus anderen Strukturen mit  $[\text{Ge}_2\text{O}_7]$ -Gruppen bekannten Werten ( $1.771 \text{ \AA}$  in  $\text{Fe}_3\text{Ge}_2\text{O}_8$  [22],  $1.770 \text{ \AA}$  in  $\beta\text{-Mn}_2\text{GeO}_4$  [23],  $1.762 \text{ \AA}$  in  $\text{Ba}_2\text{FeGe}_2\text{O}_7$  [14] und  $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  [6],  $1.745 \text{ \AA}$  in  $\text{K}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  [9]). Erwartungsgemäß sind die Abstände zu den Brückensauerstoffatomen mit einem Mittel von  $1.803 \text{ \AA}$  deutlich größer als jene zu den terminalen O-Atomen ( $1.754 \text{ \AA}$ ). In einem Tetraeder der Zweiergruppe A ist zwar der Abstand zum Brückensauerstoff, Ge(2)—O(4), der kleinste der vier Abstände, doch liegt die Differenz innerhalb der relativ großen Fehler ( $0.05 \text{ \AA}$ ).

Beide Zweiergruppen besitzen die Eigensymmetrie 1. Die Bindungswinkel am Brückensauerstoff liegen mit  $132^\circ$  (Gruppe A) und  $128^\circ$  (B) in dem für Strukturen mit Digermanatgruppen typischen Wertebereich:



*Die Koordination der Natriumatome*

Natrium weist gegenüber Sauerstoff die Koordinationszahlen 4,5 und 6 auf (Tabelle 3). Von den beiden vierfach koordinierten Na-Atomen ist Na(4) annähernd tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben; der mittlere Na—O-Abstand ist gleich groß wie etwa in  $\text{Na}_4\text{GeO}_4$  [24]. Das Koordinationspolyeder um Na(7) ist eine trigonale Pyramide, wobei das Na-Atom praktisch in deren Basisfläche liegt; als nächstgrößte Abstände folgen jene zu O(13) und O(12)<sup>V</sup> (3.11 und 3.29 Å), die jedoch formal nicht

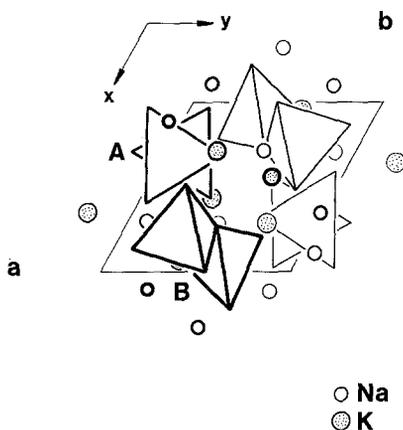


Abb. 2. Projektion der Kristallstruktur der Verbindung  $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  auf die Ebene (001)

mehr in die Koordinationssphäre einbezogen wurden. Durch O(13) allein würde die Koordinationsfigur zu einer Bipyramide ergänzt, was den kleinen Abstand des Na-Atoms von der erwähnten Basisfläche erklärt. Der mittlere Na—O-Abstand für Na(7) ist mit 2.41 Å daher auch etwas größer als für Na(4) und entspricht eher dem für 5-koordiniertes Natrium typischen Wert. Fünf der acht Na-Atome sind von jeweils 5 O-Atomen in Form von unregelmäßigen trigonalen Bipyramiden umgeben; der Mittelwert der Na—O-Abstände steht mit 2.39 Å im Einklang mit Werten aus anderen Strukturen wie  $\text{Na}_4\text{GeO}_4$  [24] (2.40 Å) und  $\text{NaKGeO}_3$  [16] (2.404 Å). Das Na-Atom Na(3) ist annähernd oktaedrisch koordiniert, wobei sich die 6 Abstände über den relativ großen Bereich von 2.33—3.11 Å erstrecken. Ihr Mittelwert ist mit 2.73 Å deutlich größer als die für Natrium in 6-Koordination bekannten Werte (2.47 Å in  $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{SiO}_4]_2$  [25], 2.549 Å in  $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$  [26]); dies läßt sich jedoch mit dem wahrscheinlichen Einbau von etwas Kalium auf dieser Lage zwanglos erklären.

*Die Koordination der Kaliumatome*

Kalium ist gegenüber Sauerstoff 5-, 6- und 7-fach koordiniert. Das Koordinationspolyeder um K(1) kann als deformiertes Oktaeder, jenes um K(6) als verzerrtes trigonales Prisma aufgefaßt werden. Die mittleren K—O-Abstände liegen mit 2.91 und 2.89 Å etwas über den aus anderen Strukturen bekannten Werten für Kalium in 6-Koordination (2.80 Å in  $K_2GeO_3$  [27], 2.82 Å in  $K_6Ge_2O_7$  [9]). Das K-Atom K(2) ist von 7 O-Atomen unregelmäßig koordiniert, wobei der Mittelwert der K—O-Abstände (2.99 Å) mit den Werten in  $K_6Ge_2O_7$  [9] (3.01 Å) und  $K_4BaGe_3O_9$  [28] (3.03 Å) vergleichbar ist. Bei K(4) ist die Abgrenzung der Koordinationssphäre mit 5 Sauerstoffatomen als nächsten Nachbarn nicht frei von Willkür, da auf den Abstand zu  $O(10)^V$  (3.05 Å, vgl. Tabelle 3) nach einer relativ kleinen Abstandslücke drei weitere O-Atome im Abstandsbereich 3.31—3.45 Å folgen. Die Mittelwerte der K—O-Abstände betragen für eine 5-Koordination 2.81 Å, für eine 8-Koordination 3.03 Å, womit sie jeweils etwas über entsprechenden Werten aus der Literatur liegen (2.75 Å in  $K_6Ge_2O_7$  [9], 2.76 Å in  $K_2GeO_3$  [27]; 2.86 Å als Mittel über 18  $[KO_8]$ -Polyeder in 14 Mineralstrukturen [29]).

**Dank**

Die vorliegende Arbeit wurde durch den Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung mit dem Projekt Nr. 2178 unterstützt. Für die Rechnungen danken wir dem EDV-Zentrum der Universität und der Technischen Universität Wien.

**Literatur**

- [1] *Agafanov V, Kahn A, Michel D, Perez y Jorba M* (1986) *J Solid State Chem* 62: 402
- [2] *Klaska R, Klaska KH* (1986) *Z Kristallogr* 174: 111
- [3] *Jansen M* (1982) *Z Naturforsch* 37 b: 265
- [4] *Touboul M, Feutelais Y, Hebrard MA* (1976) *C R Acad Sc* 283, série C: 347
- [5] *Otto HH* (1983) *J Appl Cryst* 16: 430
- [6] *Völlenkle H* (1980) *Z Kristallogr* 153: 131
- [7] *Monnaye B* (1975) *Rev Chim Minér* 12: 268
- [8] *Schartau W, Hoppe R* (1973) *Naturwiss* 60: 105
- [9] *Halwax E, Völlenkle H* (1986) *Monatsh Chem* 117: 969
- [10] *Vetter G, Queyroux F, Labbe Ph, Goreaud M* (1982) *J Solid State Chem* 45: 293
- [11] *Smolin YuI, Shepelev YuF, Butikova IK* (1971) *Sov Phys Crystallogr* 16: 790
- [12] *Smolin YuI* (1970) *Sov Phys Crystallogr* 15: 36
- [13] *Vetter G, Queyroux F, Gilles JC* (1985) *Ninth European Crystallographic Meeting, Torino. Abstracts, vol I, p 130*
- [14] *Malinovskii YuA, Pobedimskaya EA, Belov NN* (1976) *Sov Phys Crystallogr* 21: 691
- [15] *Jarchow O, Klaska KH, Schenk-Strauß H* (1985) *Z Kristallogr* 172: 159
- [16] *Halwax E, Völlenkle H* (1984) *Z Kristallogr* 169: 267

- [17] *Stewart JM* (1976) The X-ray system of crystallographic programs. Technical report TR-445, University of Maryland
- [18] *Sheldrick GM* (1976) SHELX 76. Program for crystal structure determination. University of Cambridge, Cambridge
- [19] *Main P* (1978) MULTAN 78. A system of computer programmes for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data. University of York, York
- [20] *Hamilton WC* (1965) *Acta Cryst* 18: 502
- [21] *Ibers JA, Hamilton WC* (eds) (1974) *International tables for X-ray crystallography*, vol IV. Kynoch Press, Birmingham
- [22] *Kato K, Takayama E, Kimizuka N* (1979) *Naturwiss* 66: 616
- [23] *Morimoto N, Tokonami M, Koto K, Nakajima S* (1972) *Am Mineral* 57: 62
- [24] *Halwax E, Völlenkle H* (1985) *Monatsh Chem* 116: 1367
- [25] *Plakhov GF, Simonov MA, Belov NV* (1975) *Sov Phys Crystallogr* 20: 24
- [26] *Brachtel G, Hoppe R* (1978) *Z Anorg Allg Chem* 438: 15
- [27] *Halwax E, Völlenkle H* (1984) *Z Kristallogr* 169: 63
- [28] *Baumgartner O, Völlenkle H* (1977) *Z Kristallogr* 146: 293
- [29] *Cocco G, Fanfani L, Zanazzi PF* (1972) Potassium. In: *Wedepohl KH* (ed) *Handbook of geochemistry*, vol II/3. Springer, Berlin Heidelberg New York