

Kristallsystem	monoklin								
Raumgruppe	$C2/m-C_{2h}^3$								
Achsen [pm]	$a = 747 \pm 1$		$b = 434 \pm 1$		$c = 852 \pm 1$		$\beta = 107,4^\circ \pm 0,1^\circ$		
Volumen der Elementarzelle [pm ³ · 10 ⁶]	V = 263,5								
Dichte exp. [g · cm ⁻³]	3,93								
Dichte r�. [g · cm ⁻³]	3,99								
Zahl der Formeleinheiten	1								
Atomparameter	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
2 Na auf 2a	0,0	0,0	0,0	0,042 (9)	0,063 (13)	0,050 (9)	0,0	0,002 (8)	0,0
1 Na stat. auf 2b	0,0	0,5	0,0	0,034 (13)	0,012 (10)	0,026 (11)	0,0	0,002 (10)	0,0
2 Al/Si stat. auf 4i	0,439 (3)	0,0	0,355 (2)	0,015 (9)	0,026 (11)	0,005 (7)	0,0	0,006 (7)	0,0
4 Te auf 4i	0,7556(2)	0,0	0,2597(2)	0,0368(9)	0,0258(8)	0,0216(7)	0,0	0,0054(6)	0,0
R-Wert	0,09 ₆ (490 symmetrieunabhängige Reflexe)								

Strukturbestimmung

Die Zellkonstanten wurden aus mit Si geeichten Weissenbergaufnahmen entnommen (Tab. I). Zur genauen Bestimmung der Struktur wurden die Intensitäten der Reflexe eines Einkristalls mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Stoe Stadi II, Graphitmonochromator, MoK α -Strahlung, ω -scan) vermessen. Die Verbindung kristallisiert monoklin. Nach den beobachteten Interferenzbedingungen liegt eine basiszentrierte Elementarzelle vor, damit sind die Raumgruppen C2-C₂³, Cm-C₅³ und C2/m-C_{2h}³ möglich. Es gelang, mit direkten Methoden in C2/m die Lageparameter der Te-Atome herzuleiten und aus einer mit diesen Phasen berechneten dreidimensionalen Fouriersynthese die Positionen der Kationen zu bestimmen [2]. Zwei Natriumatome besetzen die Lage 2(a) und somit die Mittelpunkte der Oktaederlücken jedes zweiten Schichtzwischenraumes einer verzerrt kubisch dichtesten Tellurpackung (Abb. 1). In den anderen Oktaederlücken hingegen werden jeweils drei schwächere Maxima beobachtet. Neben einem Maximum im Zentrum selbst, das der Lage 2(b) der Raumgruppe C2/m-C_{2h}³ entspricht, werden zwei weitere Maxima gefunden, die durch die Lage 4(i) beschrieben werden können. Sie sind vom Zentrum dieses Oktaeders jeweils in Richtung zweier gegenüberliegender Dreieckslücken um einen Betrag entfernt, der einem Aluminium- bzw. Silicium-Tetraederradius nach Pauling entspricht. Zu den benachbarten Telluratomen ergeben sich Abstände,

die der Summe der Kovalenzradien von Aluminium bzw. Silicium und Tellur entsprechen. Diesem Befund wurde Rechnung getragen, indem die vierzählige Lage statistisch mit Aluminium bzw. Silicium und die zweizählige Lage ebenfalls statistisch mit Natrium besetzt wurde. Wegen des geringen Unterschieds im Streuvermögen von Aluminium und Silicium kann zwischen beiden nicht unterschieden werden. Bei der Freigabe der Besetzungszahlen beider Lagen erhält man die beste Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten F-Werten, wenn man beide Lagen jeweils zur Hälfte statistisch mit den entsprechenden Atomen besetzt. Diese Befunde, die bei einer uneingeschränkten Statistik auf beiden Lagen eine Kollision der Atome bedingen, sind widerspruchsfrei miteinander vereinbar, wenn die Atome auf der Lage 4(i) stets zu Hanteln verknüpft sind und zusammen mit den Na-Atomen statistisch auf die durch die Lage 2(b) vorgegebenen Oktaederlücken verteilt sind. Differenzfouriersynthesen, die mit diesem Modell gerechnet wurden, waren konturlos. Eine abschließende Verfeinerung der Atomparameter [2] unter Hinzunahme anisotroper Temperaturfaktoren ergab die Werte, die in Tab. I zusammengefaßt sind.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Atomanordnung des Na₃(AlSi)Te₄ ist in Abb. 1 in Form einer Projektion auf die *a,c*-Ebene dargestellt. Sieht man von der monoklinen Verzerrung ab, so gleicht die Anordnung weitgehend der α -NaFeO₂-Struktur, die ja durch eine dichteste Kugelpackung der Anionen der Folge – ABCABC – gekennzeichnet ist. Die Natriumatome der Lage 2(a) nehmen das Zentrum eines leicht verzerrten Oktaeders ein. Dabei resultieren Atomabstände von 326(1) pm (4 $\times$) und 327(1) pm (2 $\times$). Die zweite nach dem α -NaFeO₂-Strukturtyp zu besetzende Oktaederlücke wird zur Hälfte mit Natriumatomen mit Na-Te-Abständen von 319(1) pm (4 $\times$) und 316(1) pm (2 $\times$), zur anderen Hälfte durch AlSi-Hanteln besetzt. Die Atome dieser Hanteln sitzen jeweils über den Zentren gegenüberliegender Dreieckslücken des betreffenden Oktaeders, so daß für sie die Koordinationszahl 4 (3 Te-Atome, 1 (Al,Si)-Atom) resultiert. Der Abstand der Hantelatome voneinander errechnet sich zu 237(1) pm, als (Al,Si)-Te-Abstände ergeben sich 258(1) pm (4 $\times$) und 269(1) pm (2 $\times$). Die Bindungswinkel am Al- bzw. Si-Atom sind 114,5° bzw. 110,1°. Als kleinster

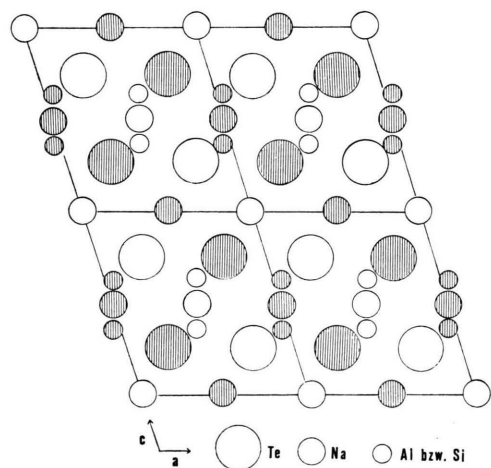


Abb. 1. Projektion der Atomanordnung des Na₃(AlSi)Te₄ auf die *a,c*-Ebene. Schraffiert gezeichnete Atome liegen auf $y = 1/2$.

Te-Te-Abstand wird ein Wert von 432,1(5) pm beobachtet.

Der Neutralitätsbedingung wird durch die Ausbildung einer kovalenten Metall-Metall-Bindung Rechnung getragen. Pro Formeleinheit errechnet sich für eine AlSi-Hantel eine Formalladung von fünf positiven Einheiten, die mit den drei zusätzlichen Ladungen der Na-Ionen die acht negativen Ladungen der Telluranionen in der Formeleinheit kompensieren.

In Analogie zu den Hypotellurosilikaten liegen demnach auch in den Hypotelluroalumosilikaten

hantelförmige Baueinheiten in Oktaederlücken einer verzerrten, kubisch dichten Tellurionenpackung vor. Bedingt durch die Bestimmungsmethode muß offen bleiben, ob in statistischer Verteilung neben AlSi-Hanteln – gegebenenfalls auch ausschließlich Al_2 - und Si_2 -Hanteln vorliegen. Gegen letztere Möglichkeit spricht aber, daß bei unseren bisherigen Untersuchungen sich nie zu Ga-Verbindungen, in denen Ga_2 -Einheiten auftreten [3], isostrukturelle Al-Verbindungen haben darstellen lassen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen.

-
- [1] G. Dittmar, Angew. Chem. **89**, 566 (1977), Acta Crystallogr. **B 34**, 2390 (1978).
[2] G. Sheldrick, Programmsystem SHEL-X, Cambridge 1976, unveröffentlicht.

- [3] J. Weis u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. **31b**, 1341 (1976).