ζ-$Y_2[Si_2O_7]$: Ein neuer Strukturtyp in der *Yttrialit*-Reihe

ζ-$Y_2[Si_2O_7]$: A New Structure Type within the Yttrialite Series

Ingo Hartenbach, Steffen F. Meier und Thomas Schleid

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Thomas Schleid. Fax: +49(0)711 / 685-64241.
E-mail: schleid@iac.uni-stuttgart.de

Z. Naturforsch. **61b,** 1054 – 1060 (2006); eingegangen am 23. Mai 2006

During attempts of preparing yttrium oxotellurates(IV) using Y_2O_3 and TeO_2 in YCl_3 fluxes, the occasional reaction of these educts with the walls of the evacuated silica ampoules led to colourless, lath-shaped single crystals of $Y_2[Si_2O_7]$ in the new ζ-type structure as a minor by-product which was investigated by X-ray diffraction. The title compound crystallizes monoclinically in the space group $P2_1/m$ ($a = 503.59(5)$, $b = 806.47(8)$, $c = 732.65(7)$ pm, $\beta = 108.633(6)^\circ$) with two formula units per unit cell. The crystallographically unique Y^{3+} cation is coordinated by seven oxygen atoms (d(Y–O = 221 – 248 pm) arranged in the shape of a slightly distorted monocapped octahedron. The isolated oxodisilicate units $[Si_2O_7]^{6-}$ consist of two Si^{4+} cations and seven O^{2-} anions of which five are crystallographically independent. These pyroanions (d(Si–O) = 161 – 168 pm, ∢(O–Si–O) = 91 – 117°, ∢(Si–O–Si) = 156°) exhibit an almost perfectly eclipsed conformation built of a horseshoe-shaped backbone with the two silicon and three of the oxygen atoms situated on the mirror planes of the unit cell. The remaining four oxide anions complete this $[Si_2O_7]^{6-}$ entity of two vertex-sharing $[SiO_4]^{4-}$ tetrahedra as terminal ligands for silicon. Assembled in planar layers parallel to $(-1\ 0\ 1)$, the $[Si_2O_7]^{6-}$ anions are packed with their wide basal faces of the tetrahedra pointing towards the small waist of the adjacent units and *vice versa*. The yttrium cations reside between these layers in order to interconnect them three-dimensionally.

Key words: Yttrium, Oxodisilicates, Yttrialite, Crystal Structures

Einleitung

Die Oxodisilicate des Yttriums sind unter anderem durch die Minerale *Yttrialit* und *Thalenit* bekannt, wo es sich allerdings nur bei ersterem tatsächlich um eine Verbindung der Summenformel $Y_2Si_2O_7$ handelt. Silicate des *Thalenit*-Typs weisen hingegen die Zusammensetzung $Y_3(OH,F)[Si_3O_{10}]$ [1, 2] auf. Aber auch der Mineralname *Yttrialit* und die damit verbundene Formel $Y_2Si_2O_7$ sind nicht dazu geeignet, die entsprechenden Strukturen eindeutig zu charakterisieren. Man kennt bislang fünf verschiedene Strukturtypen, die alle entlang des griechischen Alphabets (α–ε) benannt wurden. Somit ergibt sich für die Titelverbindung mit einer neuen Kristallstruktur konsequenterweise der Buchstabe ζ. Da der Ionenradius des Y^{3+}-Kations (r_i (Y^{3+}) = 96 pm für CN = 6) [3] zwischen denen der Trikationen der Lanthanoide Dysprosium und Holmium liegt, verwundert es nicht, daß die bislang beschrieben *Yttrialit*-Typen (α–ε) fast alle auch eine strukturelle Entsprechung bei den Lanthanoid(III)-Oxodisilicaten finden. Allerdings konnte bereits der erste Vertreter α-$Y_2Si_2O_7$ bislang noch nicht strukturell charakterisiert wurde, obschon ein Vergleich der Gitterparameter [4] (Tab. 1) den Verdacht nahe legt, es dürfte sich dabei um ein Analogon zu den Lanthanoid-Disilicaten im triklinen B-Typ handeln [1 – 7]. Diese weisen obendrein überhaupt keine pyroanionischen Disilicat-Einheiten auf, sondern eine *catena*-Tri- und eine isolierte *ortho*-Oxosilicat-Einheit gemäß $M_4[Si_3O_{10}][SiO_4]$. Die Strukturtypen β [4, 8, 9] und γ [10, 11] (Tab. 1) der *Yttrialit*-Reihe entsprechen vollends den Lanthanoid-Disilicaten im C- und D-Typ [5, 6] mit inversionssymmetrischen und damit gestaffelt konformierten $[Si_2O_7]^{6-}$-Anionen aus zwei $[SiO_4]^{4-}$-Tetraedern mit gemeinsamer Ecke. Die Struktur von β-$Y_2[Si_2O_7]$ und C-$M_2[Si_2O_7]$ (M = Ho–Lu) entspricht im Übrigen jener des Minerals *Thortveitit* $Sc_2[Si_2O_7]$ [12]. Die δ-Form des Yttrium-Disilicats [4, 13] korrespondiert mit derjenigen von E-$M_2[Si_2O_7]$ (M = Eu–Ho) [5, 6] und interessanterweise zeigt die Oxodisilicat-Einheit in diesem Typ eine analoge ekliptische Konformati-

0932–0776 / 06 / 0900–1054 $ 06.00 © 2006 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

	Gitterkonstanten Achslängen / pm	Winkel / grd	V_m in cm^3 / mol	MAPLE in kJ/mol	Lit.
α-Typ ($P\bar{1}$)	$a = 658{,}4(4)$ $b = 664{,}3(4)$ $c = 1239{,}0(7)$	$\alpha = 93{,}62(9)$ $\beta = 89{,}81(8)$ $\gamma = 91{,}17(9)$	81,42	44762[a]	[4, 7]
β-Typ ($C2/m$)	$a = 684{,}5(4)$ $b = 913{,}9(7)$ $c = 468{,}7(4)$	$\beta = 100{,}57(9)$	85,93	45833	[8]
γ-Typ ($P2_1/a$)	$a = 561{,}0(2)$ $b = 1083{,}3(4)$ $c = 469{,}0(2)$	$\beta = 95{,}72(8)$	85,41	45686	[11]
δ-Typ ($Pnam$)	$a = 1367{,}1(6)$ $b = 501{,}7(2)$ $c = 815{,}3(2)$		84,19	45263	[13]
ε-Typ ($P2_1/m$)	$a = 750(3)$ $b = 806(3)$ $c = 502(2)$	$\beta = 112{,}0(5)$	84,72	43872	[14]
ζ-Typ ($P2_1/m$)	$a = 503{,}59(5)$ $b = 806{,}47(8)$ $c = 732{,}65(7)$	$\beta = 108{,}633(6)$	84,90	45509	

Tab. 1. Gitterparameter der $Y_2Si_2O_7$-Vertreter der *Yttrialit*-Serie.

[a] In Ermangelung der Atomlagen von α-$Y_2Si_2O_7$ und unter der Annahme, daß es sich bei diesem Typ um ein Analogon zum B-Typ der Lanthanoid-Oxodisilicate handelt, wurde der MAPLE-Wert mit Hilfe von Koordinaten der vermeintlich isotypen Thulium-Verbindung B-$Tm_2Si_2O_7$ ($\equiv Tm_4[Si_3O_{10}][SiO_4]$) [7] berechnet.

on zu jener der Titelverbindung. Darüber hinaus existiert noch eine „*y*-Phase“ des *Yttrialits* [14], wobei der Buchstabe „*y*“ (*Y*psilon) vermutlich auf einer unzulänglichen Übersetzung aus dem Russischen beruht und aus Gründen der Konsistenz eigentlich ein „ε“ (*E*psilon) sein sollte. Dieser Typ besitzt im Gegensatz zu den zuvor genannten bislang noch kein Analogon bei den Lanthanoid-Disilicaten, was möglicherweise darauf zurückzuführen ist, daß der ausschließlich künstlich darstellbare *y*- oder besser ε-*Yttrialit* wohl nur in Gegenwart einer erklecklichen Menge an ThO_2 entstehen soll. Die $[Si_2O_7]^{6-}$-Einheit dieses ε-Typs weist zwar ebenfalls eine ekliptische Konformation auf, die allerdings keine Symmetrie-Analogie zu jener in δ- und ζ-$Y_2[Si_2O_7]$ zeigt.

Experimenteller Teil

ζ-$Y_2[Si_2O_7]$ fiel gelegentlich in geringer Menge als unerwartetes Nebenprodukt bei Versuchen zur Darstellung eines Yttrium-Oxotellurats(IV) ($Y_2Te_3O_9$, $Y_2Te_4O_{11}$ oder $Y_2Te_5O_{13}$) in Form farbloser, lattenförmiger Einkristalle an. Die Reaktion von Yttriumsesquioxid (Y_2O_3: Chem-Pur; 99,9 %), Tellurdioxid (TeO_2: Alfa Aesar; 99,995 %) und einem Überschuß an Yttriumtrichlorid (YCl_3: Chem-Pur; 99,9 %), nicht nur innerhalb der Reaktionsmischung, sondern auch mit der Wand der evakuierten Kieselglasampulle, führte nach achttägigem Tempern bei 900 °C zur Titelverbindung $Y_2[Si_2O_7]$ im ζ-Typ. Die Hauptprodukte dieser Synthesen stellten allerdings tatsächlich die gewünschten Yttrium-Oxotellurate(IV) mit den Zusammensetzungen $Y_2Te_4O_{11}$ [15], $Y_2Te_5O_{13}$ [16] und $Y_{11}ClTe_{16}O_{48}$ [17] dar. Versuche zur gezielten Darstellung von ζ-$Y_2[Si_2O_7]$ aus

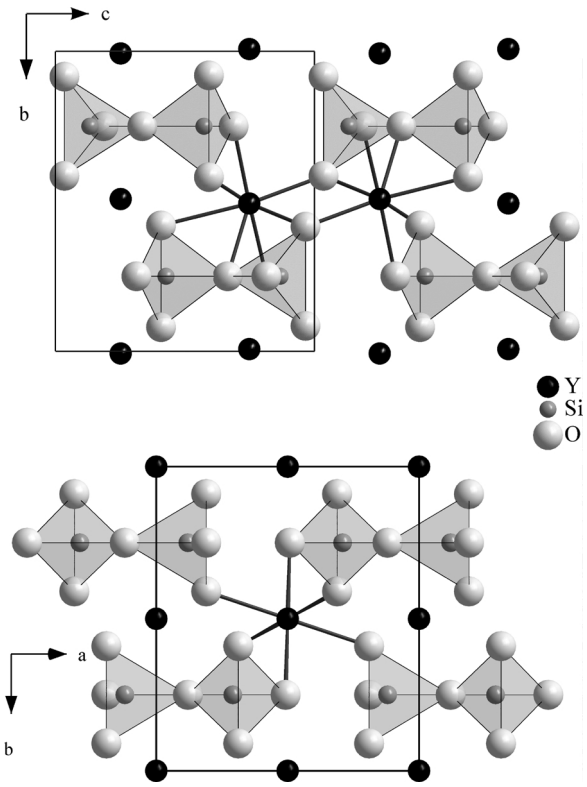

Abb. 1. Vergleich der Kristallstrukturen des ζ- (*oben*) und des ε-Typs (*unten*) von $Y_2[Si_2O_7]$, jeweils mit Blick entlang der kürzesten Gitterkonstanten (*a* bzw. $c \approx 500$ pm).

Y_2O_3 und SiO_2 (Kieselgel: Merck, p. a.; Aerosil 380: Degussa, 99,5 %) *ohne* den Einsatz von TeO_2 scheiterten bislang jedoch, da sich unter diesen Bedingungen β-$Y_2[Si_2O_7]$

Tab. 2. Kristallographische Daten für ζ-$Y_2[Si_2O_7]$ und ihre Bestimmung.

Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/m$ (Nr. 11)
Gitterkonstanten[a]	$a = 503{,}59(5)$ pm
	$b = 806{,}47(8)$ pm
	$c = 732{,}65(7)$ pm
	$\beta = 108{,}633(6)^\circ$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 2
Kristallgröße	$0{,}08 \times 0{,}06 \times 0{,}05$ mm
Berechnete Dichte[a]	$D_x = 4{,}075$ g/cm^3
Molares Volumen[a]	$V_m = 84{,}897$ cm^3/mol
Meßgerät	IPDS (Fa. Stoe)
Verwendete Strahlung	Mo-K$_\alpha$: $\lambda = 71{,}07$ pm
Meßbereich (h,k,l)	$-7 \rightarrow 7$, $-11 \rightarrow 11$, $-10 \rightarrow 10$
Meßgrenze	$\Theta_{max} = 30{,}25^\circ$
Elektronen pro Elementarzelle	F(000) = 324
Linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 20{,}89$ mm^{-1}
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren; Absorption: Numerische Absorptionskorrektur mittels HABITUS [18]
Zahl der gemessenen Reflexe	N = 3307
davon symmetrieunabhängig	N = 814
Verfeinerte Parameter	N = 59
Residualwerte der Mittelung	$R_{int} = 0{,}040$; $R_\sigma = 0{,}038$
Reflexe mit $\lvert F_o\rvert \geq 4\sigma(F_o)$	N = 622
Strukturlösung und -verfeinerung	Programmpaket SHELX-97 [19]
Streufaktoren	nach *International Tables, Vol. C* [20]
Residualwerte der Verfeinerung	$R_1 = 0{,}036$ bzw. 0,024 (mit 4σ-Schranke)
	$wR_2 = 0{,}050$
Goodness of Fit	GooF = 0,912
Extinktion	g = 0,031(2)
Restelektronendichten	$\rho_{max} = 0{,}86$ e$^- \cdot 10^6$ pm^{-3}
	$\rho_{min} = -0{,}70$ e$^- \cdot 10^6$ pm^{-3}

[a] Einkristalldaten; weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe (D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-416573 angefordert werden.

(*Thortveitit*-Typ) als thermodynamisch stabilere Modifikation bildet. Die luft- und wasserbeständigen Einkristalle des ζ-*Yttrialits* wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse (siehe Tab. 2 [18 – 20] bezüglich der Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung sowie Tab. 3 bezüglich der Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter) zweifelsfrei charakterisiert. Aufgrund der zu geringen Ausbeute dieses Nebenprodukts konnte es dagegen nicht durch röntgenographische Pulveraufnahmen detektiert werden. Zur Absicherung der Zusammensetzung, vor allem aber zur Bestätigung, daß sich kein Tellur in die Kristalle eingebaut hat, wurden allerdings Elementaranalysen auf der Basis von Elektronenstrahl-Mikrosondenuntersuchungen (Camebax SX 100, Fa. Cameca, Paris/F) vorgenommen.

Tab. 3. Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen[a] (U_{eq}/pm^2) und anisotropen thermischen Auslenkungsparameter[b] (U_{ij}/pm^2) für ζ-$Y_2[Si_2O_7]$.

Atom	*Wyckoff-Lage*	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Y	4*f*	0,73064(6)	0,00735(3)	0,25178(5)	43(1)
Si1	2*e*	0,2130(3)	$^1/_4$	0,1328(2)	29(3)
Si2	2*e*	0,6535(3)	$^1/_4$	0,5733(2)	31(3)
O1	2*e*	0,9274(7)	$^1/_4$	0,1858(5)	59(7)
O2	4*f*	0,2840(5)	0,0847(3)	0,0347(4)	72(5)
O3	2*e*	0,4887(7)	$^1/_4$	0,3353(5)	59(7)
O4	2*e*	0,4308(7)	$^1/_4$	0,6877(5)	56(7)
O5	4*f*	0,8308(5)	0,0805(3)	0,5925(4)	77(5)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Y	51(2)	31(2)	45(2)	2(1)	13(1)	3(1)
Si1	32(5)	31(5)	33(7)	0	23(5)	0
Si2	34(5)	23(5)	39(7)	0	16(5)	0
O1	61(14)	44(14)	77(20)	0	26(14)	0
O2	77(11)	76(11)	75(15)	–23(9)	40(11)	1(8)
O3	52(15)	73(15)	27(18)	0	–21(14)	0
O4	65(15)	66(14)	49(19)	0	35(14)	0
O5	75(11)	89(11)	82(15)	12(9)	44(11)	26(9)

[a] $U_{eq} = \frac{1}{3}[U_{22} + \frac{1}{\sin^2\beta}(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$; [b] definiert als Temperaturfaktor der Form: $\exp[-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^*c^*klU_{23} + 2a^*c^*hlU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12})]$.

Strukturbeschreibung und Diskussion

$Y_2[Si_2O_7]$ im ζ-Typ kristallisiert monoklin ($a = 503{,}59(5)$, $b = 806{,}47(8)$, $c = 732{,}65(7)$ pm, $\beta = 108{,}633(6)^\circ$) in der Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Obwohl ε-$Y_2[Si_2O_7]$ im Vergleich zum hier vorliegenden ζ-$Y_2[Si_2O_7]$ dieselbe Raumgruppe ($P2_1/m$) und ganz ähnliche Gitterparameter ($a \approx 750$, $b \approx 806$, $c \approx 502$ pm, $\beta \approx 112^\circ$, vgl. Tab. 1) [14] aufweist, sind keine allzu großen strukturellen Verwandtschaften zu beobachten. Dies ist einerseits auf die unterschiedliche Konformation der Disilicateinheiten (s. unten) als auch auf die dadurch bedingten Koordinations- und Packungsunterschiede in der Elementarzelle zurückzuführen, die für Y^{3+} zu einer Sechserkoordination im ε-, jedoch zu einer Siebenerkoordination im ζ-Typ führen (Abb. 1). Die einzige Gemeinsamkeit liegt in der Darstellung, denn sowohl der ε-*Yttrialit* als auch der neue ζ-Typ benötigen offensichtlich ein Fremdoxid (ThO_2 für ε-$Y_2[Si_2O_7]$ bzw. TeO_2 im Falle von ζ-$Y_2[Si_2O_7]$) für ihre Bildung. Allerdings scheinen sich die Kationen dieser Fremdoxide nicht in die Struktur einzubauen, denn die Kristalle von ζ-$Y_2[Si_2O_7]$ enthalten nach Aussage unserer Elektronenstrahl-Mikrosondenuntersuchungen kein Tellur und auch in den Kristallen des ε-Typs war laut [14] kein Thorium nachzuweisen. Im Gegensatz dazu ist

Tab. 4. Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Winkel (∢/grd) in ζ-$Y_2[Si_2O_7]$.

	d/pm		d/pm		∢/grd
Y–O2	220,5	Si1–O1	160,5	O2–Si1–O3	99,0 (2×)
–O5	225,2	–O2	160,8 (2×)	O1–Si1–O3	109,8
–O1	231,3	–O3	167,7	O2–Si1–O2’	112,0
–O4	232,3			O1–Si1–O2	116,9 (2×)
–O2’	238,6				
–O5’	245,5	Si2–O4	160,0	O3–Si2–O5	99,6 (2×)
–O3	248,3	–O5	161,4 (2×)	O3–Si2–O4	110,4
		–O3	167,5	O4–Si2–O5	114,5 (2×)
				O5–Si2–O5’	115,8
				Si1–O3–Si2	156,3

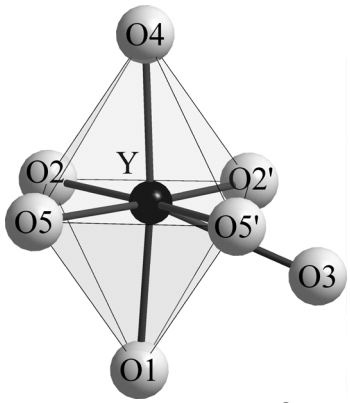

Abb. 2. Koordinationspolyeder um die Y^{3+}-Kationen in der Kristallstruktur von ζ-$Y_2[Si_2O_7]$.

aber eine große strukturelle Ähnlichkeit zwischen ζ-$Y_2[Si_2O_7]$ und der δ-Phase offenkundig. Letztere kristallisiert im Vergleich zur Titelverbindung mit einer etwa doppelt so großen orthorhombischen Zelle ($a \approx 1366$, $b \approx 502$, $c \approx 814$ pm; vgl. Tab. 1) in einer Obergruppe zu $P2_1/m$ (laut Literaturangabe [13] in der *nicht*-konventionellen Aufstellung *Pnam* der Raumgruppe *Pnma*, wohl zum besseren Vergleich mit den isostrukturellen Lanthanoid-Disilicaten vom E-Typ, die in der *nicht*-zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pna2_1$ kristallisieren).

Die Kristallstruktur des ζ-*Yttrialits* weist ein Y^{3+}-Kation auf der allgemeinen Lage $4f$ auf, das eine siebenfache O^{2-}-Koordination in Form eines verzerrten überkappten Oktaeders betätigt (Abb. 2). Die Y–O-Abstände überstreichen einen Bereich von 221 bis 248 pm (Tab. 4), der ungefähr jenem in δ-$Y_2[Si_2O_7]$ (CN = 7, d(Y–O) = 221 – 250 pm [13]) entspricht, aber auch recht gut mit den Verhältnissen für Y_2O_3 im C-Typ (CN = 6, d(Y–O) = 221 – 235 pm [21]) korrespondiert. Das isolierte Oxodisilicat-Anion $[Si_2O_7]^{6-}$ besteht aus zwei eckenverknüpften $[SiO_4]^{4-}$-Tetraedern, die relativ zueinander eine ekliptische Konformation aufweisen. Es ist von acht Y^{3+}-Kationen terminal koordiniert, während zwei weitere Y^{3+}-Kationen die beiden Teiltetraeder miteinander verknüpfen, da sie sowohl an jeweils einen terminalen Oxo-Liganden (O2 und O5) als auch an das Brückensauerstoffatom (O3) gebunden sind (Abb. 3, Tab. 5). Die Si–O-Bindungslängen von 160 – 161 pm zu den terminalen O^{2-}-Anionen bzw. 168 pm zum verbrückenden $(O3)^{2-}$-Teilchen (Tab. 4) passen sowohl gut zu jenen in δ-$Y_2[Si_2O_7]$ ($d(Si–O)^t = 160$ – 165 pm; $d(Si–O)^b = 166$ und 170 pm [13]; t = *t*erminal, b = *b*ridging) als auch zu denjenigen in SiO_2 (z. B. α-Quarz: d(Si–O) = 159 – 164 pm [22]) selbst. Das Gleiche gilt für die O–Si–O-Winkel, obgleich die Werte von 99 bis 117° (Tab. 3) absolute Minimal- bzw. Maximalwerte bei Oxosilicat-Einheiten in vergleichbaren Verbindungen (z. B. δ-$Y_2[Si_2O_7]$: ∢(O–Si–O) = 99 – 117° [13]) darstellen.

Tab. 5. Motive der gegenseitigen Zuordnung für ζ-$Y_2[Si_2O_7]$.

	O1	O2	O3	O4	O5	CN
Y	1 / 2	2 / 2	1 / 2	1 / 2	2 / 2	7
Si1	1 / 1	2 / 1	1 / 1	0 / 0	0 / 0	4
Si2	0 / 0	0 / 0	1 / 1	1 / 1	2 / 1	4
CN	3	3	4	3	3	

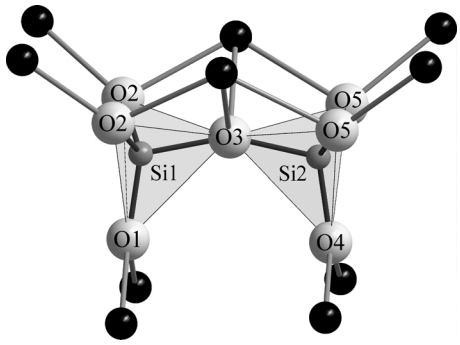

Abb. 3. Kationische Koordinationsumgebung der isolierten Oxodisilicat-Anionen $[Si_2O_7]^{6-}$ in der Kristallstruktur von ζ-$Y_2[Si_2O_7]$.

Für Pyroanionen $[X_2O_7]^{n-}$ mit (nahezu) ekliptischer Konformation und einem X–O–X-Winkel kleiner als 180° existieren grundsätzlich zwei Orientierungsmöglichkeiten für die beiden eckenverknüpften $[XO_4]^{(n/2+1)-}$-Tetraeder. Eine Hilfe beim Erkennen dieser Anordnungen ist die Betrachtung des Aufbaus mit Hilfe eines „O–X–O–X–O-Rückgrats“. Dieses kann, wie beim ε-*Yttrialit*, in Form einer Zick-Zack-Kette aufgebaut sein und mit den restli-

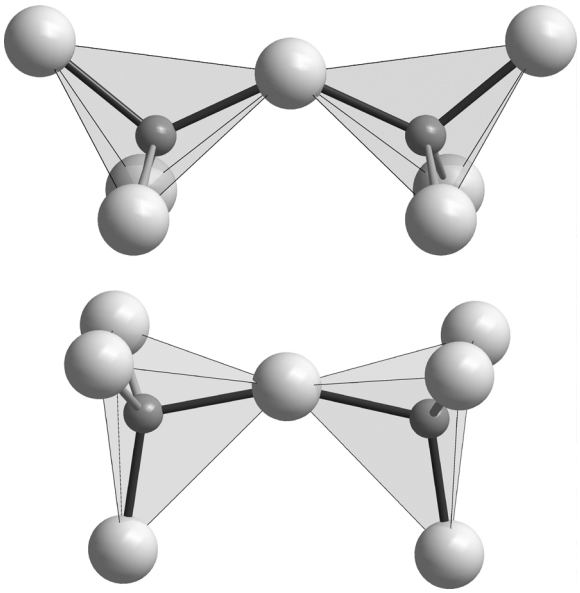

Abb. 4. Vergleich der verschiedenen Konformationen ekliptisch angeordneter Oxodisilicat-Einheiten mit Si–O–Si-Brückenwinkeln kleiner als 180° (*oben:* „backbone-feet"-Konformation, *unten:* „double-horns"-Konformation; das „O–Si–O–Si–O"-Rückgrat ist jeweils mit dunklen, die „feet" bzw. „horns" sind mit hellen Bindungen gezeichnet).

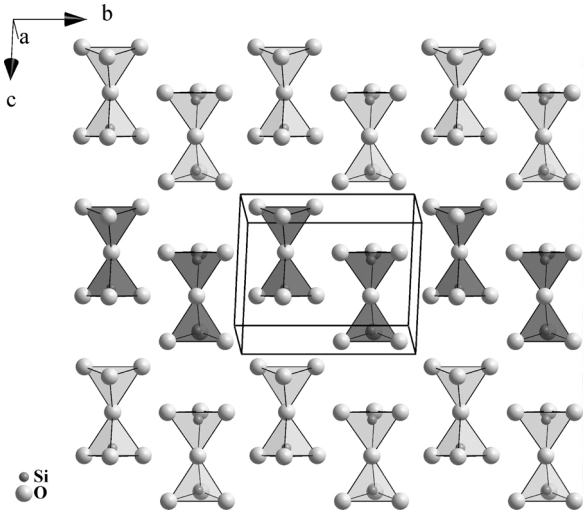

Abb. 5. Blick senkrecht zu (−1 0 1) auf die planaren Schichten $^2_\infty\{[Si_2O_7]^{6-}\}$ in ζ-$Y_2[Si_2O_7]$ mit besonderer Berücksichtigung der gleichphasig gestapelten Reihen von Oxodisilicat-Anionen, dargestellt durch die alternierend dunkle und helle Einfärbung der Tetraeder.

chen vier Oxo-Liganden als „Beinen" komplettiert werden (Abb. 4, *oben*). Man spricht hierbei in der Tat auch von einer „backbone-feet"-Konformation [23]. Selten-Erd-Metall(III)-Oxodisilicate mit derartigen $[Si_2O_7]^{6-}$-Einheiten weisen immer Si–O–Si-Brückenwinkel von $130 \pm 3°$ auf [24]. Im vorliegenden Falle von ζ-$Y_2[Si_2O_7]$ ist das „O–Si–O–Si–O-Rückgrat", ebenso wie im δ-*Yttrialit*, hufeisenförmig angeordnet und alle fünf Teilchen besetzen die kristallographische Position 2*e* (Lagesymmetrie: *.m.*), liegen also innerhalb derselben Spiegelebene. Die übrigen vier Sauerstoffatome (*Wyckoff*-Position: 4*f*) ragen ähnlich wie die Hörner eines Bockes auf beiden Seiten schräg aufwärts gerichtet weg von diesem hufeisenförmigen Rückgrat (Abb. 4, *unten*). Da dieser Anordnung, die normalerweise einen Si–O–Si-Brückenwinkel von $151-157°$ (*hier*: 156°, vgl. Tab. 4) aufweist, bislang noch kein Name gegeben wurde, könnte sie aufgrund der zuvor gegebenen Beschreibung als „double-horns"-Konformation [24] bezeichnet werden.

In den bisher genannten Details unterscheidet sich ζ-$Y_2[Si_2O_7]$ noch nicht vom δ-Typ des *Yttrialits*, aber ein Blick auf die Gesamtstruktur macht schnell klar, daß die beiden Strukturen zwar miteinander verwandt, aber *nicht* identisch sind. Der Aufbau erfolgt durch Oxodisilicat-Einheiten, die entlang der *b*-Achse derart aufgereiht sind, daß eine der breiten Basalflächen der Tetraeder (gebildet durch die terminalen O^{2-}-Liganden) genau in die Sauerstoffbrücken-Taillen der beiden Nachbareinheiten hineinragen und umgekehrt. Die so entstehenden, leicht gewellten Ketten werden dann gleichphasig zu planaren Schichten parallel (−1 0 1) gepackt (Abb. 5). Die Packung erfolgt durch Separierung der anionischen $^2_\infty\{[Si_2O_7]^{6-}\}$- durch kationische $^2_\infty\{(Y_2)^{6+}\}$-Schichten (Abb. 6, *oben*). Der Unterschied zum δ-Typ des *Yttrialits* liegt darin, daß dieser anstelle von planaren, nun gewellte Schichten parallel (23 22 0), also annähernd (1 1 0), enthält (Abb. 6, *unten*), worin die zu ζ-$Y_2[Si_2O_7]$ analogen, leicht gewellten Ketten nicht mehr plan zueinander angeordnet sind, sondern jede zweite Reihe leicht aufgerichtet erscheint. Somit ist der hier vorgestellte ζ-Typ der *Yttrialit*-Reihe als Strukturvariante des δ-Typs zu bezeichnen, da sowohl die Koordination der Kationen (Y^{3+}: CN = 7) und die Konformation der Oxodisilicat-Einheiten (ekliptisch, ∢(Si–O–Si) = 156°) als auch die Beschreibung als Schichtstruktur in beiden Verbindungen zwar analog sind, die beiden Formen sich aber dennoch im detaillierten Aufbau der Anionenschichten merklich unterscheiden. Dies manifestiert sich auch beim Vergleich der *Madelung*-Anteile der Gitterenergie (nach *Hoppe:* MAPLE ≡ *Ma*delung *P*art of *L*attice *E*nergy [25]) dieser beiden Yttrium-Oxodisilicate. Mit Werten von 45263 kJ/mol für δ-$Y_2[Si_2O_7]$

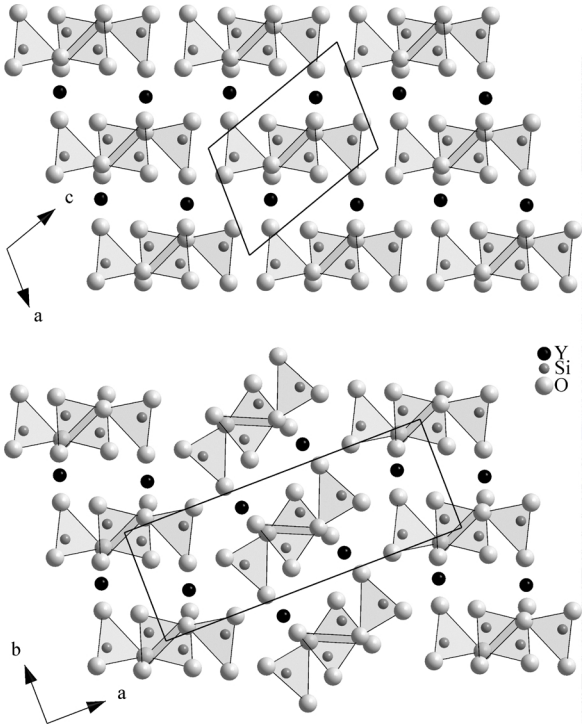

Abb. 6. Vergleich der Schichtstapelung in ζ-$Y_2[Si_2O_7]$ (*oben*) und δ-$Y_2[Si_2O_7]$ (*unten*).

und 45509 kJ/mol für ζ-$Y_2[Si_2O_7]$ liegen diese nur um gut 0,5 % auseinander. Diese MAPLE-Werte passen ebenfalls recht gut zu den *Madelung*-Anteilen der Gitterenergien der den Disilicaten formal zugrunde liegenden binären Komponenten Y_2O_3 und SiO_2. Diese betragen *in summa* 45822 kJ/mol (= 15278 kJ/mol von Y_2O_3 im C-Typ [21] $+2 \times$ 15272 kJ/mol von α-Quarz [22]) und zeigen damit Abweichungen von 0,7 bzw. 1,0 % gegenüber den Werten von ζ-$Y_2[Si_2O_7]$ bzw. δ-$Y_2[Si_2O_7]$ selbst. Die Summe dieser Energieanteile der binären Komponenten stimmt allerdings fast exakt mit jener des Yttrium-Oxodisilicats im β-Typ (*Thortveitit*-Typ: MAPLE = 45833 kJ/mol [8], Abweichung: $< 0{,}3$ ‰) überein. Gemäß Tab. 1 ist somit die Gitterenergie von β-$Y_2[Si_2O_7]$ nicht nur innerhalb der *Yttrialit*-Reihe am höchsten, sondern auch bezogen auf die Summe der Binärkomponenten. Demzufolge müßte die Bildung des *Thortveitit*-analogen Yttrium-Disilicates aus Y_2O_3 (C-Typ) und SiO_2 (α-Quarz) zumindest thermodynamisch gegenüber der Reaktion zu den anderen Modifikationen von $Y_2Si_2O_7$ leicht bevorzugt sein. Dies mag möglicherweise als einleuchtende Erklärung für den Fakt dienen, daß sich ε- und ζ-$Y_2[Si_2O_7]$ nur in Gegenwart von Fremdoxiden bilden, die dann wohl eine andere, eher kinetisch bevorzugte Reaktions- bzw. Kristallisationsroute aufzeigen.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Bonn), dem Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt am Main) und dem Land Baden-Württemberg (Stuttgart) für die finanzielle Unterstützung sowie Herrn Dipl.-Chem. Dr. Falk Lissner für die Datensammlung am IPDS-Einkristalldiffraktometer und den Herren Dipl.-Geologen Patrick Höss und Christian Lipp für die Elektronenstrahl-Mikrosondenuntersuchungen.

[1] A. N. Kornev, N. G. Batalieva, B. A. Maksimov, V. V. Ilyukhin, N. V. Belov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR **202**, 1324 (1972).
[2] Th. Schleid, H. Müller-Bunz, Z. Anorg. Allg. Chem. **624**, 1082 (1998).
[3] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. **A32**, 751 (1976).
[4] J. Felsche, Naturwissenschaften **57**, 127 (1970).
[5] J. Felsche, J. Less-Common Met. **21**, 1 (1970).
[6] J. Felsche, in J. D. Dunitz, P. Hemmerich, J. A. Ibers, C. K. Jorgensen, J. B. Neilands, Sir R. S. Nyholm, D. Reinen, R. J. P. Williams (eds.): Structure and Bonding, **Vol. 13**, p. 100, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1973).
[7] I. Hartenbach, F. Lissner, Th. Schleid, Z. Naturforsch. **58b**, 925 (2003).
[8] I. Hartenbach, Dissertation, Univ. Stuttgart (2001).
[9] G. J. Redhammer, G. Roth, Acta Crystallogr. **C59**, i103 (2003).
[10] N. G. Batalieva, Yu. A. Pyatenko, Zh. Strukt. Khim. **8**, 548 (1967).
[11] N. G. Batalieva, Yu. A. Pyatenko, Zh. Strukt. Khim. **9**, 921 (1968).
[12] W. H. Zachariasen, Z. Kristallogr. **73**, 1 (1930).
[13] H. W. Dias, F. P. Glasser, R. P. Gunwardane, R. A. Howie, Z. Kristallogr. **191**, 117 (1990).
[14] N. G. Batalieva, Yu. A. Pyatenko, Sov. Phys. Crystallogr. **16**, 786 (1972).
[15] P. Höss, S. F. Meier, Th. Schleid, Z. Kristallogr. **Suppl. 21**, 162 (2004).
[16] P. Höss, S. F. Meier, Th. Schleid, Z. Kristallogr. **Suppl. 22**, 153 (2005).
[17] P. Höss, Th. Schleid, Z. Kristallogr. **Suppl. 24**, 173 (2006).
[18] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, HABITUS: Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur als Version X-SHAPE

(Version 1.06, Fa. Stoe, Darmstadt 1999), Karlsruhe, Gießen (1993, 1996).

[19] G. M. Sheldrick, SHELX-97: Programmpaket zur Bestimmung und Verfeinerung von Kristallstrukturen aus Röntgenbeugungsdaten, Göttingen (1997).

[20] Th. Hahn, A. J. C. Wilson (eds.): International Tables for Crystallography, Vol. C, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London (1992).

[21] M. G. Paton, E. N. Maslen, Acta Crystallogr. **19**, 307 (1965).

[22] G. S. Smith, L. E. Alexander, Acta Crystallogr. **16**, 462 (1963).

[23] G. M. Clark, R. Morley, Chem. Soc. Rev. **5**, 269 (1976).

[24] I. Hartenbach, Th. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. **633**, in Vorbereitung (2007).

[25] R. Hoppe, Adv. Fluorine Chem. **6**, 387 (1970); Izv. Jugoslav. Centr. Krist. (Zagreb) **8**, 21 (1973); in C. J. M. Rooymans, A. Rabenau (eds.): Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry, p. 127, North Holland Publ. Comp., Amsterdam (1975).