

## Appendix A: Single Crystal Data for TNU-6

```

_chemical_formula_sum
'Ga24 K24 O96 Si24'
_chemical_formula_weight      4821.84

loop_
  _atom_type_symbol
  _atom_type_description
  _atom_type_scatter_dispersion_real
  _atom_type_scatter_dispersion_imag
  _atom_type_scatter_source
'Ga' 'Ga' 0.2307 1.6083
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'K' 'K' 0.2009 0.2494
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'O' 'O' 0.0106 0.0060
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'Si' 'Si' 0.0817 0.0704
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'

_symmetry_cell_setting      ?
_symmetry_space_group_name_H-M  ?

loop_
  _symmetry_equiv_pos_as_xyz
'x, y, z'
'x-y, x, z+1/2'
'-y, x-y, z'
'-x, -y, z+1/2'
'-x+y, -x, z'
'y, -x+y, z+1/2'

_cell_length_a      18.1723(3)
_cell_length_b      18.1723(3)
_cell_length_c      8.5127(6)
_cell_angle_alpha    90.00
_cell_angle_beta     90.00
_cell_angle_gamma    120.00
_cell_volume         2434.54(18)
_cell_formula_units_Z 1
_cell_measurement_temperature 293(2)
_cell_measurement_reflns_used ?
_cell_measurement_theta_min ?
_cell_measurement_theta_max ?

_exptl_crystal_description ?
_exptl_crystal_colour ?
_exptl_crystal_size_max ?
_exptl_crystal_size_mid ?
_exptl_crystal_size_min ?
_exptl_crystal_density_meas ?
_exptl_crystal_density_diffn 3.289

```

```

_exptl_crystal_density_method 'not measured'
_exptl_crystal_F_000         2304
_exptl_absorpt_coefficient_mu 7.975
_exptl_absorpt_correction_type ?
_exptl_absorpt_correction_T_min ?
_exptl_absorpt_correction_T_max ?
_exptl_absorpt_process_details ?

_exptl_special_details

_diffrn_ambient_temperature 293(2)
_diffrn_radiation_wavelength 0.69110
_diffrn_radiation_type ?
_diffrn_radiation_source 'fine-focus sealed tube'
_diffrn_radiation_monochromator graphite
_diffrn_measurement_device_type ?
_diffrn_measurement_method ?
_diffrn_detector_area_resol_mean ?
_diffrn_standards_number ?
_diffrn_standards_interval_count ?
_diffrn_standards_interval_time ?
_diffrn_standards_decay_% ?
_diffrn_reflns_number 28303
_diffrn_reflns_av_R_equivalents 0.0824
_diffrn_reflns_av_sigmaI/netI 0.0621
_diffrn_reflns_limit_h_min -26
_diffrn_reflns_limit_h_max 26
_diffrn_reflns_limit_k_min -26
_diffrn_reflns_limit_k_max 26
_diffrn_reflns_limit_l_min -12
_diffrn_reflns_limit_l_max 12
_diffrn_reflns_theta_min 1.26
_diffrn_reflns_theta_max 31.13
_reflns_number_total 5434
_reflns_number_gt 4976
_reflns_threshold_expression >2sigma(I)

_computing_data_collection ?
_computing_cell_refinement ?
_computing_data_reduction ?
_computing_structure_solution ?
_computing_structure_refinement 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)'
_computing_molecular_graphics ?
_computing_publication_material ?

_refine_special_details

_refine_ls_structure_factor_coef Fsqd
_refine_ls_matrix_type full
_refine_ls_weighting_scheme calc
_refine_ls_weighting_details
'calc w=1/[s^2*(Fo^2)+(0.1000P)^2+0.0000P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
_atom_sites_solution_primary direct
_atom_sites_solution_secondary difmap
_atom_sites_solution_hydrogens geom

```

```

_refine_ls_hydrogen_treatment  mixed
_refine_ls_extinction_method    none
_refine_ls_extinction_coef      ?
_refine_ls_abs_structure_details
'Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881'
_refine_ls_abs_structure_Flack  0.45(3)
_refine_ls_number_reflns       5434
_refine_ls_number_parameters    253
_refine_ls_number_restraints    1
_refine_ls_R_factor_all         0.1151
_refine_ls_R_factor_gt         0.1101
_refine_ls_wR_factor_ref        0.3018
_refine_ls_wR_factor_gt        0.2972
_refine_ls_goodness_of_fit_ref  1.964
_refine_ls_restrained_S_all     1.964
_refine_ls_shift/su_max         5.928
_refine_ls_shift/su_mean       0.069

```

```
loop_
```

```

_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_U_iso_or_equiv
_atom_site_adp_type
_atom_site_occupancy
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_calc_flag
_atom_site_refinement_flags
_atom_site_disorder_assembly
_atom_site_disorder_group
Ga1 Ga -0.17233(8) -0.67287(10) 0.38244(17) 0.0148(3) Uani 1 1 d...
Ga2 Ga -0.16633(9) -0.50486(9) 0.88263(18) 0.0202(4) Uani 1 1 d...
Ga3 Ga -0.00032(7) -0.33532(7) 0.5071(2) 0.0089(3) Uani 1 1 d...
Ga4 Ga -0.01231(7) -0.84381(7) 0.39658(15) 0.0043(3) Uani 1 1 d...
Si1 Si -0.16522(19) -0.5096(2) 0.4963(4) 0.0098(7) Uani 1 1 d...
Si2 Si -0.1755(2) -0.6751(3) -0.0044(5) 0.0166(8) Uani 1 1 d...
Si3 Si 0.01230(19) -0.15959(18) 0.5149(4) 0.0053(6) Uani 1 1 d...
Si4 Si 0.00079(16) -0.66877(16) 0.3986(5) 0.0083(7) Uani 1 1 d...
O1 O -0.1384(7) -0.5687(8) 0.3855(14) 0.040(3) Uani 1 1 d...
O2 O -0.2665(7) -0.5389(7) 0.4698(17) 0.039(3) Uani 1 1 d...
O3 O -0.1021(8) -0.4091(6) 0.4359(12) 0.031(3) Uani 1 1 d...
O4 O -0.1467(6) -0.5256(6) 0.6803(12) 0.024(2) Uani 1 1 d...
O5 O 0.0674(7) -0.5724(7) 0.4713(12) 0.023(2) Uani 1 1 d...
O6 O 0.0091(6) -0.6603(6) 0.2163(17) 0.033(3) Uani 1 1 d...
O7 O -0.0985(8) -0.7013(8) 0.4583(12) 0.025(2) Uani 1 1 d...
O8 O -0.0705(6) -0.6283(7) -0.0557(11) 0.020(2) Uani 1 1 d...
O9 O -0.2046(7) -0.6039(7) -0.0327(17) 0.040(3) Uani 1 1 d...
O10 O -0.2345(8) -0.7628(7) -0.1196(16) 0.043(3) Uani 1 1 d...
O11 O -0.1941(6) -0.7135(6) 0.1822(14) 0.028(2) Uani 1 1 d...
O12 O 0.0304(8) -0.7357(6) 0.4544(13) 0.028(3) Uani 1 1 d...
O13 O 0.0459(5) -0.1401(5) 0.6931(9) 0.0113(14) Uani 1 1 d...
O14 O 0.0595(5) -0.0697(5) 0.4076(9) 0.0102(14) Uani 1 1 d...
O15 O 0.0293(9) -0.2344(7) 0.4345(12) 0.029(3) Uani 1 1 d...

```

O16 O -0.0931(6) -0.1954(5) 0.5119(11) 0.0167(17) Uani 1 1 d . . .  
K1 K 0.3333 -0.3333 0.1999(7) 0.0194(10) Uani 1 3 d S . .  
K2 K 0.14722(17) -0.18414(16) 0.1986(3) 0.0145(5) Uani 1 1 d . . .  
K3 K 0.0000 0.0000 0.1777(5) 0.0108(8) Uani 1 3 d S . .  
K4 K -0.00202(17) -0.47707(19) 0.1954(4) 0.0203(6) Uani 1 1 d . . .  
K5 K -0.13801(17) -0.33561(17) 0.1989(4) 0.0155(5) Uani 1 1 d . . .  
K6 K -0.3333 -0.6667 0.2025(6) 0.0188(9) Uani 1 3 d S . .

loop\_

\_atom\_site\_aniso\_label  
\_atom\_site\_aniso\_U\_11  
\_atom\_site\_aniso\_U\_22  
\_atom\_site\_aniso\_U\_33  
\_atom\_site\_aniso\_U\_23  
\_atom\_site\_aniso\_U\_13  
\_atom\_site\_aniso\_U\_12

Ga1 0.0119(6) 0.0226(7) 0.0121(7) 0.0098(6) 0.0035(5) 0.0104(5)  
Ga2 0.0182(7) 0.0138(6) 0.0118(8) 0.0045(6) -0.0084(6) -0.0046(5)  
Ga3 0.0088(6) 0.0063(6) 0.0113(8) -0.0002(4) -0.0002(4) 0.0034(4)  
Ga4 0.0000(5) 0.0018(4) 0.0059(6) 0.0029(4) 0.0031(4) -0.0036(3)  
Si1 0.0064(14) 0.0088(14) 0.0107(17) 0.0064(11) -0.0033(10) 0.0010(12)  
Si2 0.0075(14) 0.033(2) 0.0125(18) 0.0174(15) 0.0104(12) 0.0125(14)  
Si3 0.0000(11) 0.0084(13) 0.0036(13) 0.0001(10) -0.0003(10) -0.0008(9)  
Si4 0.0090(14) 0.0122(14) 0.0056(18) 0.0020(11) 0.0031(11) 0.0068(11)  
O1 0.045(7) 0.043(7) 0.021(5) 0.001(5) -0.002(5) 0.015(6)  
O2 0.012(5) 0.018(5) 0.085(10) 0.002(6) -0.015(5) 0.006(4)  
O3 0.044(7) 0.002(4) 0.023(6) 0.014(3) 0.003(4) -0.006(4)  
O4 0.017(4) 0.023(5) 0.025(5) -0.004(4) -0.001(4) 0.004(4)  
O5 0.022(5) 0.031(5) 0.012(4) -0.008(4) 0.006(4) 0.011(4)  
O6 0.016(5) 0.030(6) 0.018(6) 0.006(4) -0.001(4) -0.013(4)  
O7 0.040(6) 0.035(6) 0.015(5) 0.011(4) 0.011(4) 0.029(5)  
O8 0.012(4) 0.030(5) 0.015(5) -0.008(4) 0.003(3) 0.009(4)  
O9 0.020(5) 0.017(5) 0.081(10) -0.001(6) 0.001(6) 0.009(4)  
O10 0.047(7) 0.035(6) 0.045(7) 0.007(6) 0.034(6) 0.020(6)  
O11 0.025(5) 0.023(5) 0.039(6) -0.002(5) -0.003(5) 0.015(4)  
O12 0.043(7) 0.009(4) 0.028(6) -0.013(4) -0.024(5) 0.011(5)  
O13 0.012(4) 0.013(3) 0.005(3) -0.002(3) 0.000(3) 0.003(3)  
O14 0.015(4) 0.017(4) 0.000(3) -0.001(3) 0.002(3) 0.008(3)  
O15 0.056(8) 0.021(5) 0.018(5) -0.002(4) 0.005(5) 0.026(5)  
O16 0.017(4) 0.012(4) 0.013(4) 0.004(3) 0.005(3) 0.001(3)  
K1 0.0113(12) 0.0113(12) 0.036(3) 0.000 0.000 0.0057(6)  
K2 0.0176(11) 0.0132(10) 0.0126(11) -0.0026(10) -0.0060(11) 0.0076(9)  
K3 0.0140(11) 0.0140(11) 0.0043(16) 0.000 0.000 0.0070(5)  
K4 0.0149(12) 0.0281(14) 0.0144(13) 0.0032(12) 0.0012(10) 0.0082(10)  
K5 0.0179(11) 0.0166(11) 0.0169(12) 0.0047(9) 0.0028(11) 0.0123(10)  
K6 0.0140(12) 0.0140(12) 0.028(3) 0.000 0.000 0.0070(6)

\_geom\_special\_details

loop\_

\_geom\_bond\_atom\_site\_label\_1  
\_geom\_bond\_atom\_site\_label\_2  
\_geom\_bond\_distance  
\_geom\_bond\_site\_symmetry\_2  
\_geom\_bond\_publ\_flag

Ga1 O1 1.672(12) . ?  
Ga1 O2 1.753(11) 5\_545 ?  
Ga1 O7 1.782(11) . ?  
Ga1 O11 1.821(11) . ?  
Ga2 O10 1.673(12) 3\_446 ?  
Ga2 O9 1.729(12) 1\_556 ?  
Ga2 O5 1.803(10) 4\_545 ?  
Ga2 O4 1.836(10) . ?  
Ga3 O15 1.746(11) . ?  
Ga3 O3 1.762(11) . ?  
Ga3 O6 1.786(15) 4\_545 ?  
Ga3 O8 1.797(10) 4\_545 ?  
Ga4 O16 1.755(9) 5\_545 ?  
Ga4 O12 1.783(10) . ?  
Ga4 O14 1.790(8) 3\_545 ?  
Ga4 O13 1.811(8) 4\_544 ?  
Si1 O2 1.655(11) . ?  
Si1 O4 1.658(11) . ?  
Si1 O3 1.679(9) . ?  
Si1 O1 1.676(13) . ?  
Si2 O9 1.642(12) . ?  
Si2 O11 1.700(12) . ?  
Si2 O8 1.712(10) . ?  
Si2 O10 1.715(14) . ?  
Si3 O13 1.607(9) . ?  
Si3 O14 1.684(9) . ?  
Si3 O16 1.686(9) . ?  
Si3 O15 1.683(10) . ?  
Si4 O6 1.559(16) . ?  
Si4 O12 1.628(11) . ?  
Si4 O5 1.672(11) . ?  
Si4 O7 1.673(11) . ?  
K1 O2 2.808(13) 2\_554 ?  
K1 O2 2.808(13) 4\_544 ?  
K1 O2 2.808(13) 6\_654 ?  
K1 O9 3.048(13) 4\_545 ?  
K1 O9 3.048(13) 2 ?  
K1 O9 3.048(13) 6\_655 ?  
K1 O4 3.067(9) 2\_554 ?  
K1 O4 3.067(9) 4\_544 ?  
K1 O4 3.067(9) 6\_654 ?  
K2 O16 2.699(8) 2\_554 ?  
K2 O10 2.715(11) 4\_545 ?  
K2 O7 2.731(11) 4\_544 ?  
K2 O12 3.260(13) 5\_655 ?  
K2 O6 3.263(11) 5\_655 ?  
K2 O3 3.365(13) 2\_554 ?  
K3 O14 2.824(8) 3 ?  
K3 O14 2.824(8) 5 ?  
K3 O13 3.052(7) 6\_554 ?  
K3 O13 3.052(7) 2\_554 ?  
K3 O13 3.052(7) 4\_554 ?  
K3 O14 3.070(8) 6\_554 ?  
K3 O14 3.070(8) 4\_554 ?  
K3 O14 3.070(8) 2\_554 ?

K4 O5 2.631(10) 4\_544 ?  
K4 O4 2.682(10) 4\_544 ?  
K4 O8 2.714(11) 4\_545 ?  
K5 O11 2.671(10) 3\_445 ?  
K5 O12 2.701(10) 4\_544 ?  
K5 O13 2.739(8) 6\_554 ?  
K5 O5 3.216(12) 4\_544 ?  
K5 O7 3.375(12) 3\_445 ?  
K6 O9 2.848(14) 5\_545 ?  
K6 O9 2.848(14) 3\_445 ?  
K6 O2 3.037(13) 5\_545 ?  
K6 O2 3.037(13) 3\_445 ?  
K6 O11 3.051(9) 5\_545 ?  
K6 O11 3.051(9) 3\_445 ?

loop\_

\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_1  
\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_2  
\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_3  
\_geom\_angle  
\_geom\_angle\_site\_symmetry\_1  
\_geom\_angle\_site\_symmetry\_3  
\_geom\_angle\_publ\_flag  
O1 Ga1 O2 112.6(6) . 5\_545 ?  
O1 Ga1 O7 114.6(6) . . ?  
O2 Ga1 O7 111.0(5) 5\_545 . ?  
O1 Ga1 O11 110.8(5) . . ?  
O2 Ga1 O11 101.3(6) 5\_545 . ?  
O7 Ga1 O11 105.3(5) . . ?  
O10 Ga2 O9 113.5(5) 3\_446 1\_556 ?  
O10 Ga2 O5 111.9(6) 3\_446 4\_545 ?  
O9 Ga2 O5 111.2(5) 1\_556 4\_545 ?  
O10 Ga2 O4 109.1(6) 3\_446 . ?  
O9 Ga2 O4 101.3(5) 1\_556 . ?  
O5 Ga2 O4 109.4(5) 4\_545 . ?  
O15 Ga3 O3 109.4(5) . . ?  
O15 Ga3 O6 112.0(5) . 4\_545 ?  
O3 Ga3 O6 105.8(4) . 4\_545 ?  
O15 Ga3 O8 112.3(5) . 4\_545 ?  
O3 Ga3 O8 106.9(5) . 4\_545 ?  
O6 Ga3 O8 110.1(5) 4\_545 4\_545 ?  
O16 Ga4 O12 108.4(5) 5\_545 . ?  
O16 Ga4 O14 115.0(4) 5\_545 3\_545 ?  
O12 Ga4 O14 108.9(5) . 3\_545 ?  
O16 Ga4 O13 107.5(4) 5\_545 4\_544 ?  
O12 Ga4 O13 111.6(4) . 4\_544 ?  
O14 Ga4 O13 105.4(4) 3\_545 4\_544 ?  
O2 Si1 O4 111.3(6) . . ?  
O2 Si1 O3 110.7(6) . . ?  
O4 Si1 O3 113.1(5) . . ?  
O2 Si1 O1 110.5(6) . . ?  
O4 Si1 O1 105.7(6) . . ?  
O3 Si1 O1 105.4(6) . . ?  
O9 Si2 O11 112.5(6) . . ?  
O9 Si2 O8 106.8(6) . . ?

O11 Si2 O8 112.7(5) . . ?  
O9 Si2 O10 110.5(6) . . ?  
O11 Si2 O10 104.4(6) . . ?  
O8 Si2 O10 109.9(5) . . ?  
O13 Si3 O14 110.2(4) . . ?  
O13 Si3 O16 109.4(5) . . ?  
O14 Si3 O16 107.2(4) . . ?  
O13 Si3 O15 111.0(5) . . ?  
O14 Si3 O15 110.6(5) . . ?  
O16 Si3 O15 108.3(6) . . ?  
O6 Si4 O12 108.2(6) . . ?  
O6 Si4 O5 106.3(5) . . ?  
O12 Si4 O5 109.8(5) . . ?  
O6 Si4 O7 111.8(5) . . ?  
O12 Si4 O7 110.4(6) . . ?  
O5 Si4 O7 110.2(5) . . ?  
Ga1 O1 Si1 132.4(7) . . ?  
Si1 O2 Ga1 138.7(8) . 3\_445 ?  
Si1 O3 Ga3 127.5(7) . . ?  
Si1 O4 Ga2 140.6(6) . . ?  
Si4 O5 Ga2 125.3(6) . 4\_544 ?  
Si4 O6 Ga3 170.3(6) . 4\_544 ?  
Si4 O7 Ga1 128.5(6) . . ?  
Si2 O8 Ga3 124.5(6) . 4\_544 ?  
Si2 O9 Ga2 139.5(8) . 1\_554 ?  
Ga2 O10 Si2 130.5(7) 5\_544 . ?  
Si2 O11 Ga1 138.6(6) . . ?  
Si4 O12 Ga4 128.1(6) . . ?  
Si3 O13 Ga4 143.8(5) . 4\_545 ?  
Si3 O14 Ga4 130.6(5) . 5\_655 ?  
Si3 O15 Ga3 128.3(7) . . ?  
Si3 O16 Ga4 132.5(5) . 3\_445 ?