

## Die Kristallstruktur von $\text{Li}_2(\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75})_2\text{O}_5$

Von H. VÖLLENKLE, A. WITTMANN und H. NOWOTNY

Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien und Institut für  
Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 27. Dezember 1966)

### Abstract

The crystal structure of the compound  $\text{Li}_2(\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75})_2\text{O}_5$  has been determined by means of Weissenberg photographs and refined by two-dimensional Fourier syntheses. The lattice parameters of the unit cell ( $C_{2v}^{15}-Abm2$ ) are found to be:  $a = 5,99$ ;  $b = 15,05$ ;  $c = 4,94$  Å. The crystal structure represents a new type of a double-chain, showing an identity period of two tetrahedra (Zweierdoppelketten). There is a structural relationship to the layer silicate  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . The following average distances have been obtained:  $(\text{Si,Ge})-\text{O} = 1,69$  and  $\text{Li}-\text{O} = 1,94$  Å.

### Auszug

Die Kristallstruktur der Verbindung  $\text{Li}_2(\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75})_2\text{O}_5$  wurde mit Hilfe von Weissenberg-Aufnahmen bestimmt und durch zweidimensionale Fourier-Synthesen verfeinert. Die Gitterparameter der Elementarzelle ( $C_{2v}^{15}-Abm2$ ) betragen:  $a = 5,99$ ;  $b = 15,05$ ;  $c = 4,94$  Å. Diese Struktur stellt einen neuartigen Typ einer Doppelkette dar, mit einer Identitätsperiode von zwei Tetraedern (Zweierdoppelketten). Es besteht strukturelle Verwandtschaft mit dem Schichtsilicat  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Als mittlere Abstände wurden  $(\text{Si,Ge})-\text{O} = 1,69$  und  $\text{Li}-\text{O} = 1,94$  Å erhalten.

### Einleitung

Im Rahmen von Einkristalluntersuchungen über das System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$  wurden kürzlich Elementarzelle und Symmetrie folgender Verbindungen ermittelt<sup>1,2</sup>:  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ ,  $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Li}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$  und  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ . Das Digermanat  $\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$  erwies sich als isotyp mit dem Schichtsilicat  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ <sup>2</sup>. Die Untersuchungen wurden nun auf das ternäre System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$  ausgedehnt.

<sup>1</sup> A. WITTMANN und E. MODERN, Untersuchungen im Zweistoff  $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ . Mh. Chem. **96** (1965) 581–582.

<sup>2</sup> E. MODERN und A. WITTMANN, Die Kristallstruktur des Lithiumdigermanats  $\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ . Mh. Chem. **96** (1965) 1783–1788.

Neben der bereits bekannten lückenlosen Mischbarkeit zwischen  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ <sup>3</sup> konnte an Hand von Pulveraufnahmen auch für die Verbindungen  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  und  $\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$  ein homogener Übergang nachgewiesen werden (Tab. 1). Bei Temperaturen oberhalb des

Tabelle 1. Gitterkonstanten von Verbindungen auf dem Schnitt  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ — $\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	5,82 Å	14,66 Å	4,79 Å
$\text{Li}_2(\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25})_2\text{O}_5$	5,85	14,80	4,83
$\text{Li}_2(\text{Si}_{0,50}\text{Ge}_{0,50})_2\text{O}_5$	5,89	14,95	4,87
$\text{Li}_2(\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75})_2\text{O}_5$	5,92	15,12	4,91
$\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$	5,97	15,30	4,95

Existenzbereiches dieser Mischkristallreihe wurde bei einem Si:Ge-Verhältnis 1:3 eine neue, gut kristallisierende Verbindung aufgefunden, die strukturell einen neuartigen Kettentyp repräsentiert.

### Experimentelles

Zur Herstellung der Proben wurden Pulvermischungen von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{GeO}_2$  (beide in der Quarzform) im entsprechenden Verhältnis bei 1300 °C im Pt-Tiegel geschmolzen. Die durch rasches Abkühlen glasig erstarrten Produkte wurden anschließend getempert.

Wie die Pulveraufnahmen zeigten, bilden sich bis zu einem Si:Ge-Verhältnis 1:9 Mischkristalle  $\text{Li}_2(\text{Si,Ge})_2\text{O}_5$ , während nach Temperung Ge-reicherer Ansätze auch andere Lithiumgermanate auftreten. Die neue ternäre Verbindung wurde durch Tempern von Proben der Zusammensetzung  $\text{Li}_2(\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75})_2\text{O}_5$  im Bereich 850 bis 900 °C homogen erhalten. Ge-reichere Proben der Zusammensetzung  $\text{Li}_2(\text{Si}_{0,12}\text{Ge}_{0,88})_2\text{O}_5$  zeigten nach Temperung (750 bis 850 °C), abgesehen von einigen schwachen Fremdlinien, das gleiche Linienmuster mit leicht geänderten Gitterparametern. Danach kann auf einen homogenen Bereich dieser Verbindung geschlossen werden.

Für Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen wurden Einkristalle ( $0,1 \times 0,1 \times 0,2$  mm; zerkleinerte Kristallnadeln) der Zusammensetzung  $\text{Li}_2(\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75})_2\text{O}_5$  verwendet. Die Auswertung der Aufnahmen

<sup>3</sup> A. N. LASAREW und T. F. TENISCHEWA, Schwingungsspektren von Mischkristallen im System  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ — $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ . Optik u. Spektroskopie [UdSSR.] 13 (1962) 708—713 [russ.].

um die Achsen [100], [010] und [001] (Nadelachse) führte auf eine rhombische Elementarzelle mit den Gitterparametern:

$$a = 5,99 \text{ \AA}, \quad b = 15,05 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad c = 4,94 \text{ \AA},$$

sowie auf die Auslöschungen:  $hkl$  nur mit  $k+l = 2n$ ,  $h0l$  nur mit  $l = 2n$  und  $0kl$  nur mit  $k = 2n$  und  $l = 2n$ . Diese Auslöschungen sind für die Raumgruppen  $D_{2h}^{21}-Cmma$  und  $C_{2v}^{15}-Abm2$  charakteristisch. Aus der Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Dichte von 3,30 bzw. 3,27  $[\text{g}/\text{cm}^3]$  resultieren 4 Formeleinheiten je Elementarzelle.

Die Intensitäten der  $hk0$ -,  $h0l$ - und  $0kl$ -Reflexe wurden auf den Weissenberg-Aufnahmen ( $\text{CuK}\alpha, \beta$ -Strahlung) mit Hilfe einer Vergleichsskala visuell geschätzt. Die so erhaltenen Intensitäten wurden mit dem Lorentz-Polarisations-Faktor und den Absorptionsfaktoren für zylindrische ( $hk0$ -Reflexe, Nadelachse) bzw. kugelförmige Kristalle ( $0kl$ - und  $h0l$ -Reflexe) korrigiert<sup>4</sup>. Da der Kristall eine Abweichung von der Kugelgestalt zeigte, wurde für die Reflexe mit der geringsten Absorption eine zusätzliche Korrektur von 10 bis 15% (bezogen auf  $F_0$ ) angebracht.

### Bestimmung der Kristallstruktur

Die enge strukturelle Verwandtschaft zwischen dieser Verbindung und dem Schichtsilicat  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ <sup>5</sup> geht aus der ausgeprägten Ähnlichkeit der Gitterparameter klar hervor (Tab. 1). Diese Tatsache kommt insbesondere in der fast vollkommenen Übereinstimmung der  $0kl$ -Intensitäten auf den Weissenberg-Aufnahmen der neuen Phase einerseits und von  $\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$  andererseits zum Ausdruck; der wesentliche Unterschied dieser beiden Kristallstrukturen ist daher in einer gegenseitigen Verschiebung gleichbleibender Bauelemente in der  $x$ -Richtung zu suchen. Zur Ermittlung dieser Verschiebung wurde eine zugespitzte Patterson-Projektion auf (001) gerechnet. Sie führt auf ein Strukturmodell, dessen Zusammenhang mit der  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Struktur und zwei weiteren, nahe verwandten Schichtstrukturen aus Fig. 1 hervorgeht.

Als gemeinsames Strukturmerkmal tritt eine *Zweiereinfachkette*<sup>6</sup> auf, die in Fig. 1 parallel zur Projektionsrichtung verläuft. In den

<sup>4</sup> International tables for x-ray crystallography. The Kynoch Press, Birmingham, England.

<sup>5</sup> F. LIEBAU, Die Kristallstruktur der Zimmertemperaturform des  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Acta Crystallogr. **14** (1961) 389–395; Über die Kristallstruktur des  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Acta Crystallogr. **14** (1961) 395–398.

<sup>6</sup> F. LIEBAU, Die Systematik der Silikate. Naturwiss. **49** (1962) 481–491.

Beispielen a bis c sind diese Ketten zu Schichten verknüpft, die nach F. LIEBAU als Zweiereinfachschichten bezeichnet werden<sup>6,7</sup>; die genannten Strukturen unterscheiden sich lediglich in einer Verschiebung benachbarter Schichtelemente.

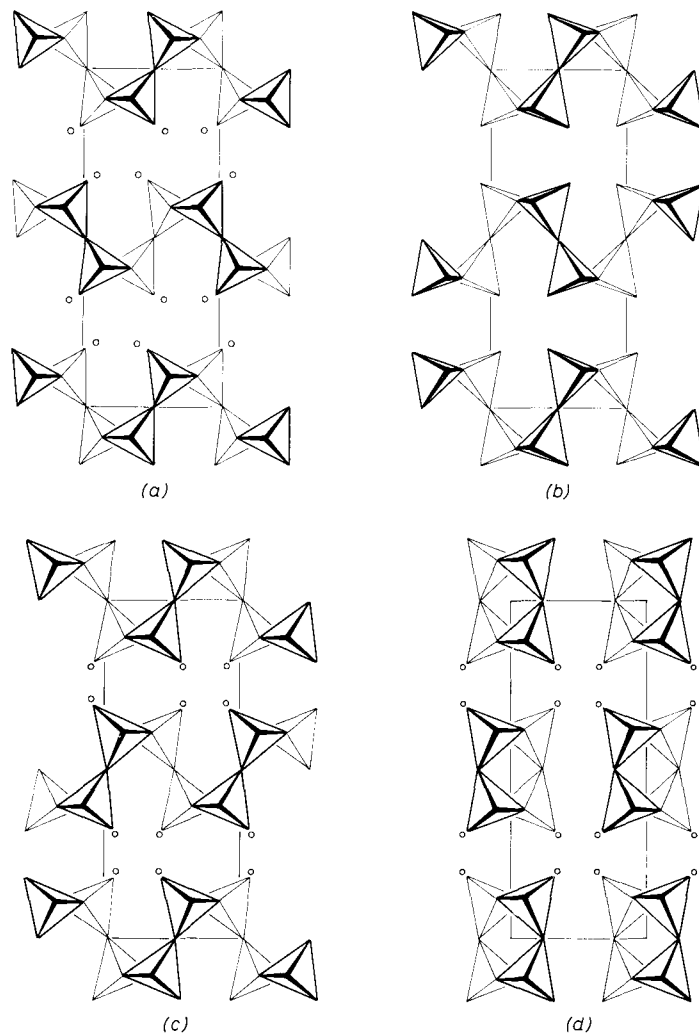


Fig. 1. Vergleich entsprechender Projektionen auf (001) der Strukturen von  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (a),  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  I (b),  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (c) und  $\text{Li}_2(\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75})_2\text{O}_5$  (d)

<sup>7</sup> F. LIEBAU, Über Kristallstrukturen zweier Phyllo Kieselsäuren,  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , Z. Kristallogr. **120** (1964) 427—449.

Zur Struktur der neuen Phase gelangt man durch eine gegenseitige Verschiebung der Zweiereinfachketten. So erhält man, ausgehend von der  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Struktur (c), den Strukturtyp durch eine Translation jeder zweiten Kette in der  $a$ - und  $c$ -Richtung um  $a/2$  bzw.  $c/2$  (Fig. 1 d). Diese Änderung führt zu einer Auflösung der Zweiereinfachschicht und Ausbildung einer *Zweierdoppelkette*, die in Richtung der  $c$ -Achse verläuft.

**Verfeinerung der Kristallstruktur**

Ein nach den dargelegten Überlegungen aufgestelltes Strukturmodell (Raumgruppe  $C_{2v}^{15}-Abm2$ ) ergibt für die  $hk0$ -Reflexe ohne Berücksichtigung der Lithiumionen bereits einen  $R$ -Wert von 0,21. Dieser Strukturvorschlag wurde, weiterhin ohne Lithiumionen, durch Fourier-Projektionen auf (100) und (001) bis zu einem  $R$ -Wert von 0,15 für die  $hk0$ - und  $0kl$ -Reflexe verfeinert. Zur Lokalisierung der Lithium-Positionen wurden nun zwei Differenz-Synthesen der Form  $F_0 - F_{[(\text{Si}, \text{Ge})_2\text{O}_4]^{2-}}$  parallel [100] und [001] gerechnet. Mit den so erhaltenen Lithium-Lagen gelang es, durch weitere Fourier-Synthesen in allen drei Achsenrichtungen folgende  $R$ -Werte zu erreichen: 0,092 für  $0kl$ ; 0,102 für  $h0l$  und 0,099 für  $hk0$ . Die Strukturfaktoren wurden mit den Streukurven für Si und Ge bzw.  $\text{Li}^+$  berechnet; zur Ladungskompensation wurden die Werte von O und  $\text{O}^{1-}$  entsprechend gemittelt. Für die verschiedenen Atomarten wie auch für die drei Projektionen wurden individuelle isotrope Temperaturfaktoren ein-

Tabelle 2. Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturamplituden

h k l	$ F_o $	$ F_c $	h k l	$ F_o $	$ F_c $	h k l	$ F_o $	$ F_c $	h k l	$ F_o $	$ F_c $	h k l	$ F_o $	$ F_c $
0 2 0	37	38	1 1 0 0	17	27	3 1 0 0	105	99	5 1 0 0	14	1	0 0 6	66	81
4	173	195	18	45	46	12	22	6	12	12	9	1 0 2	75	70
6	61	68	2 0 0	110	100	14	87	74	14	8	7	2	97	82
8	94	80	2	26	19	16	39	51	6 0 0	92	86	3	120	118
10	154	182	4	29	18	4 0 0	121	134	2	-	0	4	83	85
12	15	5	6	0	0	2	7	0	4	72	68	5	30	22
14	124	124	8	26	14	4	115	117	6	48	45	6	91	87
16	-	10	10	66	38	6	76	69	8	14	6	7	51	69
18	74	65	12	16	16	8	38	32	10	71	65	1 0 4	60	63
1 0 0	119	129	14	38	30	10	86	86	12	-	3	2	43	44
2	65	62	16	-	3	12	20	18	7 0 0	50	57	3	105	102
4	122	128	18	23	19	14	85	83	2	24	24	4	54	63
6	97	97	3 0 0	112	117	5 0 0	19	15	4	61	61	5	30	15
8	98	92	2	79	75	2	11	9	6	32	37	6	37	68
10	77	73	4	122	129	4	-	13	8	28	37	1 0 6	34	55
12	31	15	6	117	123	6	16	6	0 0 2	233	213	2	15	16
14	70	58	8	104	104	8	-	1	4	100	98	0 2 2	41	40
													4	59
													6	57
														65

Tabelle 3. Verfeinerte Atomparameter für  $\text{Li}_2(\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75})_2\text{O}_5$

Atome	Lage	$x$	$y$	$z$
8 Li	8(d)	0,356	0,0570	0,060
8 (Si,Ge)	8(d)	0,155	0,1448	0,400
8 O(1)	8(d)	0,332	0,0670	0,464
8 O(2)	8(d)	0,104	0,1335	0,060
4 O(3)	4(c)	0,240	0,2500	0,470



### Diskussion der Kristallstruktur

Die vorliegende Kristallstruktur stellt das erste Beispiel einer Doppelkette mit tetraedrischen Baugruppen der Formel  $[\text{X}_4\text{O}_{10}]_n^{4-}$  dar. Eine derartige Doppelkette wurde bereits von LIEBAU<sup>6</sup> diskutiert und als Zweierdoppelkette bezeichnet. In Fig. 3 ist der neue Kettentyp der schon länger bekannten, zweiten möglichen Form einer Zweierdoppelkette gegenübergestellt. Wie aus Fig. 3 leicht zu ersehen ist, unterscheiden sich die beiden Kettentypen durch die Art der Verknüpfung der beiden die Doppelkette aufbauenden Zweiereinfachketten. In der Doppelkette der Amphibole (a) sind die Einfachketten

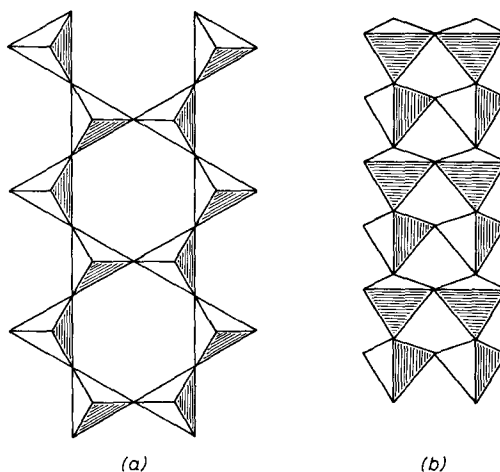


Fig. 3. Zweierdoppelketten in den Strukturen von Amphibolen (a) und von  $\text{Li}_2(\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75})_2\text{O}_5$  (b)

über jedes zweite Tetraeder miteinander verbunden, während in der vorliegenden Kettenstruktur eine Verknüpfung über alle Tetraeder vorliegt (b). Dieser neue Typ einer Doppelkette kann auch als Ausschnitt aus einer bei Silicaten noch nicht aufgefundenen Einereinfachschicht<sup>6</sup> aufgefaßt werden.

*Interatomare Abstände:* Die mittlere Abweichung für die in Tab. 5 wiedergegebenen (Si,Ge)—O-Abstände beträgt ca. 0,04 Å, für die Li—O-Abstände ca. 0,07 Å. Der erhaltene mittlere Abstand für  $(\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75})\text{—O}$  von 1,694 Å stimmt mit dem linear interpolierten Wert von 1,707 Å gut überein. Zur Berechnung wurde der mittlere Si—O- und Ge—O-Abstand, beide in der Quarzmodifikation, ver-

Tabelle 5. *Interatomare Abstände und Winkel*

(Si,Ge)—O(1)	1,611 Å	Li—O(1)	2,007 Å
—O(2)	1,716	—O(1')	1,934
—O(2')	1,749	—O(1'')	1,931
—O(3)	1,699	—O(2)	1,898
Mittelwert	1,694	Mittelwert	1,942
O(1)—O(1''')	2,849 Å	O(2)—O(2')	2,766 Å
—O(2)	2,617	—O(2'')	2,766
—O(2')	2,837	—O(3)	2,800
—O(3)	2,809	—O(3')	2,742
O(1)—(Si,Ge)—O(2)	104°	O(1)—Li—O(1')	108°
—O(2')	115	—O(1'')	108
—O(3)	116	—O(2)	84
O(2)—(Si,Ge)—O(2')	106	O(1')—Li—O(1'')	95
—O(3)	110	—O(2)	136
O(2')—(Si,Ge)—O(3')	105	O(1'')—Li—O(2)	122
Mittelwert	109,3°	Mittelwert	108,8°
	(Si,Ge)—O(2)—(Si,Ge)		126°
	(Si,Ge)—O(2')—(Si,Ge)		126
	(Si,Ge)—O(3)—(Si,Ge)		138
	Mittelwert		130,0°

wendet<sup>8,9</sup>. Für Li—O ergibt sich 1,94 Å; vergleichsweise beträgt dieser Abstand in Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sup>10</sup> 1,95 und Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>5</sup> 1,94 Å.

Die Unterschiede in den (Si,Ge)—O-Abständen zeigen eine bemerkenswerte Korrelation zur Umgebung der beteiligten Sauerstoffatome. Den Atomen O(2) und O(3) mit den beiden längeren Bindungen von 1,69 und 1,71 Å kommt nach PAULING eine elektrostatische Bindungsstärke<sup>11</sup> von 2 bzw. 2¼ zu, während das Atom O(1) mit der relativ kurzen Bindung von 1,63 Å eine solche von nur 1¾ aufweist. In der Ausbildung der verschiedenen großen (Si,Ge)—O-Abstände kommt daher die Tendenz zum Ausdruck, die Abweichung von der idealen

<sup>8</sup> G. S. SMITH and L. E. ALEXANDER, Refinement of the atomic parameters of  $\alpha$ -quartz. *Acta Crystallogr.* **16** (1963) 462–471.

<sup>9</sup> G. S. SMITH and P. B. ISAACS, The crystal structure of quartz-like GeO<sub>2</sub>. *Acta Crystallogr.* **12** (1964) 842–846.

<sup>10</sup> J. ZEMANN, Die Kristallstruktur von Lithiumphosphat, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Acta Crystallogr.* **13** (1960) 863–867.

<sup>11</sup> L. PAULING, The nature of the chemical bond. 3. Aufl., Cornell University Press, 1960, Ithaca, New York.

Bindungsstärke 2 für Sauerstoffatome durch Verkürzung (Bindungsstärke  $< 2$ ) bzw. Verlängerung (Bindungsstärke  $> 2$ ) auszugleichen.

*Interatomare Winkel:* Die Änderung des Valenzwinkels am Sauerstoffatom O(1) ist der einzige charakteristische koordinative Unterschied bei den Verbindungen  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  und  $\text{Li}_2(\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75})_2\text{O}_5$ . Über dieses Atom O(1) sind die Zweiereinfachketten zu Schichten bzw. Doppelketten verknüpft. Wie die in Tab. 6 angeführten Beispiele zeigen, dürfte ganz allgemein mit dem Übergang von den Silicaten

Tabelle 6. *Mittlere X—O—X-Valenzwinkel für einige Silicate und Germanate*

X	$\text{CuXO}_3$	$\text{Li}_2\text{XO}_3$	$\text{Na}_2\text{XO}_3$	$\text{Li}_2\text{X}_2\text{O}_5$	$\text{XO}_2$
Si	—	$134^\circ 12$	$137^\circ 13$	$137^\circ 5$	$144^\circ 8$
$(\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75})$	—	—	—	$130^\circ$	—
Ge	$113^\circ 14$	$122^\circ 14$	$110^\circ 15$	$(137^\circ)^2 *$	$130^\circ 9$

\* instabil.

zu den Germanaten eine Verkleinerung des X—O—X-Winkels einhergehen. Diese Tendenz zu kleineren Valenzwinkeln X—O—X kann bei den Germanaten zur Ausbildung von tetraedrischen Strukturtypen, z. B.  $\text{CuGeO}_3$ <sup>16</sup>, führen, die bei Silicaten nicht beobachtet werden.

Die Berechnung der Korrekturfaktoren für die Intensitäten, der Strukturaktoren und Fourier-Synthesen sowie der interatomaren Abstände und Winkel erfolgte mit eigenen ALGOL-Programmen (ALCOR-Illinois 7040). Die Rechenarbeiten wurden mit der IBM 7040-Rechenanlage des Institutes für numerische Mathematik der Technischen Hochschule Wien durchgeführt, wofür wir dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. H. STETTER, bestens danken.

Ferner sind wir der Firma Owens, Illinois, für die gewährte Unterstützung zu Dank verpflichtet.

<sup>12</sup> H. SEEMANN, Die Kristallstruktur des Lithiummetasilikates,  $(\text{Li}_2\text{SiO}_3)_x$ . Acta Crystallogr. **9** (1956) 251—252.

<sup>13</sup> A. GRUND und M. PRZY, Kristallstruktur des wasserfreien Natriummetasilicats  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Acta Crystallogr. **5** (1952) 837—840.

<sup>14</sup> Eine Verfeinerung der Kristallstruktur von  $\text{CuGeO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  wird demnächst veröffentlicht.

<sup>15</sup> Y. GINETTI, Structure cristalline du métagermanate de sodium. Bull. Soc. Chim. Belg. **63** (1954) 460—469.

<sup>16</sup> Y. GINETTI, Structure cristalline du métagermanate de cuivre. Bull. Soc. Chim. Belg. **63** (1954) 209—216.