

Kristallographische Untersuchungen eines Petalits mittels Neutronenbeugung und Transmissionselektronenmikroskopie

Tokuhei Tagai*, Holger Ried, Werner Joswig und Masaaki Korekawa

Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität Frankfurt am Main,
Senckenberg-Anlage 30, D-6000 Frankfurt am Main, Bundesrepublik Deutschland

Received: May 13, 1981

Petalit, Kristallstruktur, Neutronenbeugung, Transmissionselektronenmikroskopie

Abstract. Petalite, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, can be interpreted as a layer silicate. Folded $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -layers are linked by Li und Al tetrahedra. The crystal structure of a natural petalite was refined using neutron diffraction. The refinement of the centrosymmetric structure (space group $P2/a$) converged to an R factor of 3.6% for 830 observed reflections. The site occupancies of Li, Al and Si in the tetrahedra were directly refined. The result shows that these three cations are perfectly ordered. The crystal used in neutron diffraction was also studied by transmission electron microscopy. In dark-field images, antiphase domains were observed. The antiphase vector is $\frac{1}{2}[100]$ and the boundary planes are parallel to (001) and (101). The formation of the antiphase domains is closely related with Li and Al ordering. Oriented intergrowths of two high temperature phases and original low-petalite resulted during a heat experiment.

Einleitung

Die Kristallstruktur des Petalits, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, wurde von Zemmann-Hedlik und Zemmann (1955), Liebau (1961c) und Effenberger (1980) bestimmt. Zemmann-Hedlik und Zemmann (1955) fanden eine zentrische Struktur mit der Raumgruppe $P2/a$. Liebau (1961c) hat eine azentrische Struktur vorgeschlagen und diskutierte die Struktur im Vergleich mit den Strukturen von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (Liebau, 1961a) und $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (Liebau, 1961b). Effenberger (1980) verfeinerte beide Modelle, sie bevorzugte wegen der günstigeren Si – O Bindungslängen und der Meßergebnisse von Piezoelektrizität und „Second Harmonic Analysis“ die zentrosymmetrische Struktur. Nach ihren Angaben

* Jetzige Anschrift: Mineralogical Institute Faculty of Science University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-Ku, Tokyo, 113 Japan

kann Petalit als ein Schichtsilikat aufgefaßt werden; dabei sind gefaltete $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schichten durch von Aluminium und Lithium besetzte Tetraeder miteinander verbunden.

Wir haben einen Petalit mittels Neutronenbeugung untersucht und über vorläufige Ergebnisse berichtet (Tagai et al., 1979, 1980). In dieser Arbeit wird das endgültige Ergebnis der Strukturverfeinerung angegeben, und die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Li-, Al- und Si-Atome in den Tetraedern werden diskutiert. Elektronenmikroskopische Untersuchungen wurden durchgeführt und die Beobachtungen mit der bestimmten Struktur verglichen.

Neutronenbeugung

Für die folgenden Untersuchungen wurde ein Petalit von Varuträsk, Schweden, ausgewählt. Die röntgenographischen Voruntersuchungen mit monochromatischer $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung zeigten, daß fast alle Kristalle nach (001) verzwillingt sind. In Röntgenfilmaufnahmen wurde keine diffuse Streuung zwischen Zwillingreflexen beobachtet, daher wurde die Verzwillingung als inkohärent betrachtet.

Aus einer Probe wurde ein verzwillingter Kristall von ca. $2,0 \times 2,0 \times 3,4 \text{ mm}^3$ für die Intensitätsmessung präpariert. Das Neutronenbeugungsexperiment wurde am Vierkreisdiffraktometer P32 des Kernforschungszentrums in Karlsruhe, Bundesrepublik Deutschland, durchgeführt. Die Wellenlänge eines $\text{Cu}(311)$ Monochromators betrug $\lambda = 1,020 \text{ \AA}$. Gitterkonstanten, die am Diffraktometer bestimmt wurden, sind:

$$a = 11,737, b = 5,171, c = 7,630 \text{ \AA},$$

$$\alpha = \gamma = 90 \text{ und } \beta = 112,54^\circ.$$

Insgesamt wurden 1084 nicht-äquivalente Reflexe bis $2\theta = 85^\circ$ gemessen. Ca. 60 Reflexe, die von der Verzwillingung unabhängig sind, wurden gesammelt, und die Intensitäten der durch Verzwillingung überlagerten Reflexe wurden nach dem Volumenverhältnis geteilt. Die Statistik der Intensitätsverteilung zeigte eine starke Tendenz zur Zentrosymmetrie, daher wurde die Strukturverfeinerung unter der Annahme der Zentrosymmetrie durchgeführt, wobei das Programm X-Ray-System (Stewart et al., 1972) verwendet wurde. Nach einer Folge von mehreren Zyklen, in denen Ortsparameter und schließlich individuelle anisotrope Temperaturkoeffizienten variierten, konvergierte die Struktur bei einem R -Wert von 3,6% für 830 beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma$) bzw. 4,6% für alle 1084 Reflexe, einschließlich „Null-Reflexe“. Absorptionskorrektur ($\mu = 0,196 \text{ cm}^{-1}$) und isotrope Extinktionskorrektur (Larson, 1967) wurden durchgeführt ($G = 5,3 \times 10^{-5}$), ebenfalls wurde die anomale Dispersion des Li-Atoms berücksichtigt. Bei der Least-Squares-Verfeinerung wurden die Besetzungswahrscheinlichkeiten der

Tabelle 1. Die verfeinerten Besetzungswahrscheinlichkeiten in den Tetraedern

	Li	Al	Si ₁	Si ₂
verfeinerte Besetzungswahrscheinlichkeit	0,98(5)	0,99(2)	1,04(1)	1,03(1)

Li-, Al- und Si-Atome in den Tetraedern variiert. Das Ergebnis der Verfeinerung ist in Tabelle 1 gezeigt. In Tabelle 2 sind die verfeinerten Atomkoordinaten und die anisotropen Temperaturkoeffizienten zusammengestellt. Die Bindungslängen und die Bindungswinkel der Atome sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Es wurde versucht, das azentrische Modell mit der Raumgruppe *Pa* (Liebau, 1961 c; Effenberger, 1980) zu verfeinern, aber der *R*-Faktor blieb bei ca. 10 % für 830 beobachtete Reflexe. Die Kristallstruktur des Petalits ist in Abbildung 1 dargestellt.

Elektronenmikroskopie

Für die elektronenmikroskopischen Studien am Petalit wurden drei Dünnschliffe in verschiedenen Orientierungen von dem vorher mit Neutronen untersuchten Kristall hergestellt. Die Dünnschliffe wurden mit Hilfe von Ionendünnung an einigen Stellen durchstrahlbar gemacht. Es wurde ein JEOL JEM 100 B-Mikroskop (Arbeitsspannung 100 kV) verwendet, das mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer ausgerüstet ist. Das ursprüngliche Vorhaben, das Volumenverhältnis der beiden Orientierungen im polysynthetisch verzwilligten Kristall zu bestimmen, konnte nicht durchgeführt werden, da das Verhältnis über den Kristall hinweg schwankt und die einzelnen Lamellen in der Dicke variieren. Aus der Geometrie des Beugungsbildes folgert man als Zwillingsgesetz eine Spiegelung an (001). Die Verwachsungsfläche zweier Individuen ist meist (001), jedoch treten auch irrationale Flächen nahe (001) auf. Das führt dazu, daß die Dicke der einzelnen Lamellen variieren kann, bzw. daß viele Lamellen sich nicht über den ganzen Kristall erstrecken, sondern vorher auskeilen (Abb. 2). Bei starker Vergrößerung erkennt man, daß die Veränderung der Dicke einer Lamelle stufenweise erfolgt: Die Höhe der Stufen, senkrecht zu (001), beträgt ca. 1,4 nm, die Kanten verlaufen parallel \vec{b} . Die Dicke der Zwillinglamellen reicht von wenigen nm bis mehreren μm . Wo einige dünne Zwillinglamellen dicht beieinander liegen, weisen ‚streaks‘ parallel \vec{c}^* zwischen zwei Zwillingreflexen auf kohärente Streuung hin.

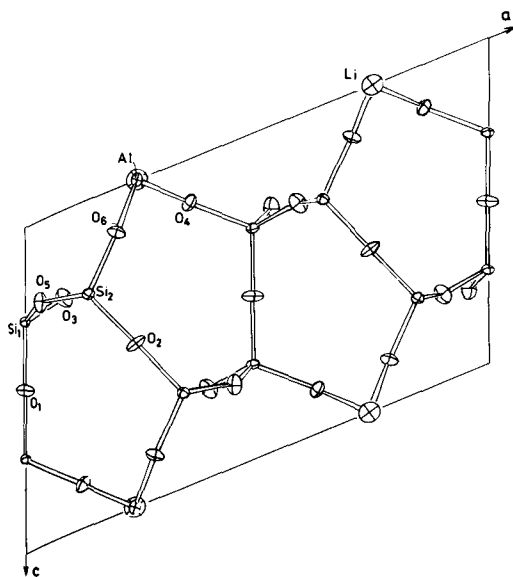
Die Beugungsbilder zeigen, daß allgemein Reflexe mit $h = 2n$ stärker sind, als solche mit $h = 2n + 1$; für diese beiden Reflexgruppen verhalten sich die Mittelwerte der aus den Neutronendaten berechneten Strukturaktoren

Tabelle 2. Die verfeinerten Atomkoordinaten und die anisotropen Temperaturkoeffizienten

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Li	0,25	0,2553(12)	0,0	0,026(4)	0,009(3)	0,022(4)	0,0	0,007(3)	0,0
Al	0,25	0,7564(5)	0,0	0,008(1)	0,009(2)	0,010(2)	0,0	0,0018(9)	0,0
Si ₁	0,9980(1)	0,5128(3)	0,2896(2)	0,0104(8)	0,0083(8)	0,0057(8)	-0,0020(6)	0,0030(5)	-0,0010(6)
Si ₂	0,1477(1)	0,0099(1)	0,2896(2)	0,0094(8)	0,0076(8)	0,0080(8)	-0,0014(6)	0,0038(6)	-0,0017(6)
O ₁	0,0	0,5	0,5	0,0290(9)	0,0349(9)	0,0105(7)	-0,0009(9)	0,0112(7)	-0,0010(9)
O ₂	0,25	0,9653(4)	0,5	0,0199(9)	0,0301(9)	0,0072(7)	0,0	-0,0028(6)	0,0
O ₃	0,0938(1)	0,3012(3)	0,2704(2)	0,0191(9)	0,0108(6)	0,0253(7)	0,0035(5)	0,0126(5)	-0,0003(5)
O ₄	0,3617(1)	0,5358(3)	0,1342(2)	0,0118(5)	0,0142(6)	0,0126(5)	0,0029(4)	0,0000(4)	0,0004(4)
O ₅	0,0381(1)	0,8011(3)	0,2518(2)	0,0134(6)	0,0106(6)	0,0230(6)	-0,0021(4)	0,0052(5)	0,0020(5)
O ₆	0,2076(1)	0,9779(3)	0,1353(2)	0,0195(6)	0,0117(5)	0,0130(5)	0,0011(5)	-0,0106(4)	-0,0010(5)

Tabelle 3. Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in Grad

				gemitt.			
Li	2 × O ₄	2 × O ₆					
	1.956(5)	1.933(5)	1.945				
Al	2 × O ₄	2 × O ₆					
	1.742(2)	1.732(2)	1.737				
Si ₁	O ₁	O ₃	O ₄	O ₅	1.608		
	1.595(2)	1.612(2)	1.609(2)	1.615(2)			
	Si ₂	O ₂	O ₃	O ₅		O ₆	
		1.613(1)	1.611(2)	1.616(2)		1.593(2)	1.608
Li	O ₄ —O ₆	O ₄ —O ₆					
	121.55(6)	124.34(6)					
Al	O ₄ —O ₆	O ₄ —O ₆					
	116.97(7)	113.73(6)					
Si ₁	O ₁ —O ₃	O ₁ —O ₄	O ₁ —O ₅	O ₃ —O ₄	O ₃ —O ₅	O ₄ —O ₅	
	108.70(9)	111.25(10)	108.88(10)	111.29(10)	109.90(11)	106.75(9)	
	Si ₂	O ₂ —O ₃	O ₂ —O ₅	O ₂ —O ₆	O ₃ —O ₅	O ₃ —O ₆	O ₅ —O ₆
		109.95(11)	108.96(11)	110.31(9)	109.98(10)	107.33(11)	110.29(10)

**Abb. 1.** Verfeinerte Struktur des Petalits [gezeichnet durch das Programm ORTEP (Johnson, 1965)]

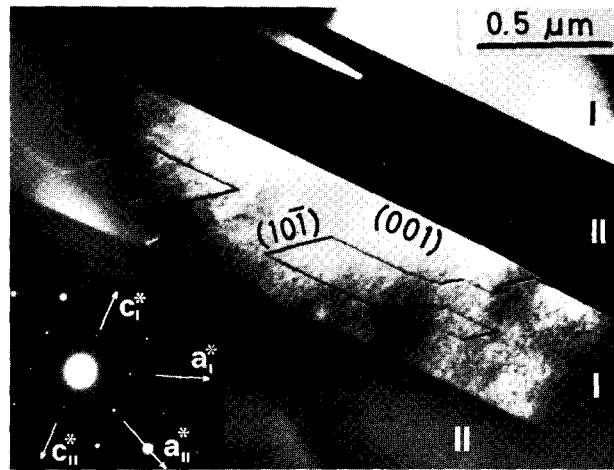


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahme von verzwilligtem Petalit. Im Individuum I sind Antiphasendomänengrenzen parallel (001) und $(10\bar{1})$ zu erkennen

wie 2,6:1. In der reziproken Ebene $4hk\bar{h}$ sind alle Reflexe mit $k = 2n + 1$ sehr schwach, so daß von einer Pseudoauslöschung gesprochen werden kann: Es treten (fast) nur Reflexe mit $k = 2n$ auf. Eine weitere Pseudoauslöschung erscheint in $0kl$, wo Reflexe mit $k = 2n + 1$ sehr schwach sind.

In Dunkelfeldaufnahmen mit Reflexen $h = 2n + 1$ können Antiphasendomänen abgebildet werden. Der Antiphasenvektor beträgt $\frac{1}{2}[100]$, die Grenzflächen verlaufen parallel (001) und $(10\bar{1})$, sehr selten treten unebene Grenzflächen auf. Die $(10\bar{1})$ -Grenzen der Antiphasendomänen enden oft an Zwillingsgrenzflächen, manchmal werden sie auf der anderen Seite der Zwillingslamelle (d. h. in einem gleich orientierten Individuum) fortgesetzt. Weitere Baufehler im Petalit sind Schraubenversetzungen parallel \vec{b} , andere nicht näher bestimmte Versetzungen und Versetzungsnetzwerke. An mehreren Stellen im Kristall kommen in geringer Menge andere Mineralien vor, die zumindest teilweise auch orientiert mit dem Petalit verwachsen sind. Mit Hilfe von Beugungsaufnahmen und der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse konnte Analcim (mit sehr geringem Cs-Gehalt) bestimmt werden. Es ist auch möglich, daß andere Modifikationen von Petalit auftreten; einen Hinweis liefert ein zweiter Satz von Reflexen in $hk0$ -Beugungsbildern; die reziproken Gitterkonstanten unterscheiden sich um 1% (a^*) bzw. 3,5% (b^*).

Heizexperiment

Eine Hochtemperaturmodifikation des Petalits wurde von Henglein (1959), Saalfeld (1961) und Skinner und Evans (1962) beschrieben. Es zeigte sich, daß

sie eine isomorphe Mischkristallreihe mit der Hochtemperaturmodifikation von Spodumen (β -Spodumen) bildet. Um die Kationenordnung bei höherer Temperatur zu untersuchen, haben wir ein Heizexperiment unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Eine Probe wurde auf einen Korund-Tiegel gelegt, im Temperaturbereich von 850–1000 °C (eine Woche) bei Normaldruck getempert und schließlich in Wasser abgeschreckt. Zwei Hochtemperaturphasen (tetragonal und hexagonal) wurden röntgenographisch und elektronenmikroskopisch beobachtet. Die Gitterkonstanten der beiden Phasen sind:

tetragonal (LiAlSi₂O₆-II-Typ): $a = b = 7,53 \text{ \AA}$, $c = 9,1 \text{ \AA}$;

hexagonal (LiAlSi₂O₆-III-Typ): $a = b = c = 5,3 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$.

Sie entsprechen denen von LiAlSi₂O₆-II [β -Spodumen, Li und Peacor (1968)] und LiAlSi₂O₆-III [γ -Spodumen, Li (1968)] und sind durch folgende Transformationsgleichung miteinander verknüpft:

$$\begin{pmatrix} a_T \\ b_T \\ c_T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 1 \\ 2 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_H \\ b_H \\ c_H \end{pmatrix}$$

Vor und nach dem Heizexperiment wurden der Li-Gehalt durch NaAnalyse und die Al- und Si-Gehalte durch energiedispersive Röntgenmikroanalyse bestimmt. Die chemische Zusammensetzung hatte sich während des Heizexperiments nicht verändert.

Diskussion

Die verfeinerte Struktur von Petalit zeigt verschiedene Pseudosymmetrien (Abb. 3):

1. eine Pseudotranslation $\bar{a}/2$, daher sind Reflexe mit $h = 2n$ stärker als solche mit $h = 2n + 1$;
2. eine Pseudogleitspiegelebene mit der Translation $\frac{1}{2}\bar{b}$ parallel (001) in $z = 0$, daher sind in $4hk\bar{h}$ Reflexe mit $k = 2n + 1$ sehr schwach;
3. eine Pseudogleitspiegelebene mit $\frac{1}{4}\bar{a} + \frac{1}{2}\bar{b}$ parallel (001) in $z = \frac{1}{2}$, keine weitere Auslöschung;
4. eine Pseudogleitspiegelebene mit $\frac{1}{2}\bar{b}$ parallel (401) durch 0, 0, 0 (analog durch $\frac{1}{4}, 0, 0$ usw.), daher sind in $0kl$ Reflexe mit $k = 2n + 1$ sehr schwach;
5. eine Pseudogleitspiegelebene mit $\frac{1}{4}\bar{a} + \frac{1}{2}\bar{b} + \bar{c}$ parallel (401) durch $\frac{1}{8}, 0, 0$ (analog durch $\frac{3}{8}, 0, 0$ usw., keine weitere Auslöschung). Demnach kann die Petalitstruktur durch eine pseudoorthorhombische Zelle der Raumgruppe $Bbmb$ beschrieben werden, die Gittervektoren (a_{pso} , usw.) gehen mit Hilfe der Transformationsmatrix

$$\begin{pmatrix} a_{\text{pso}} \\ b_{\text{pso}} \\ c_{\text{pso}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\text{pet}} \\ b_{\text{pet}} \\ c_{\text{pet}} \end{pmatrix}$$

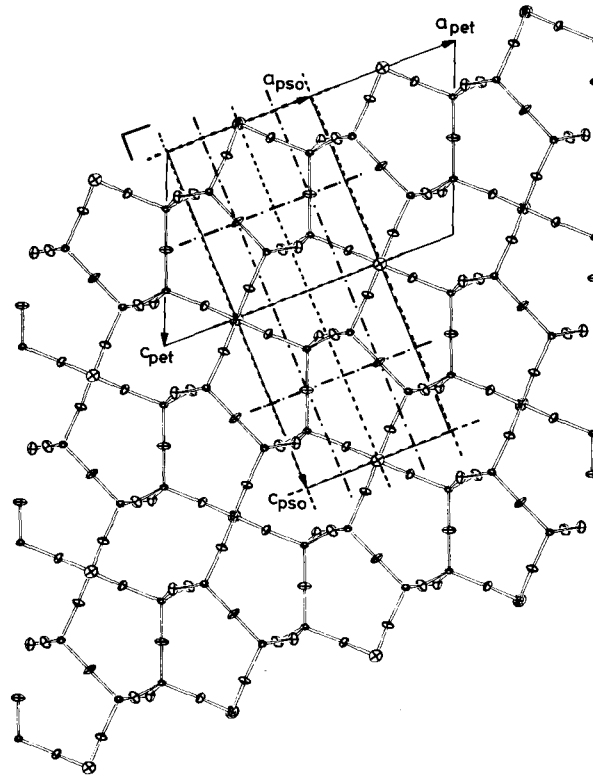


Abb. 3. Pseudosymmetrien in der Petalitsstruktur

aus denen der monoklinen Zelle (a_{pet} , usw.) hervor. Der Winkel β in der pseudoorthorhombischen Aufstellung beträgt ca. $89,7^\circ$. Die meisten Pseudosymmetrien werden durch die Li/Al-Anordnung und damit verbundene kleine Unterschiede in einigen Sauerstoff- und Siliziumlagen verletzt.

Baufehler im Kristall (hier Zwillinge und Antiphasendomänen) können dadurch entstehen, daß Pseudosymmetrieelemente lokal zu echten Symmetrieelemente werden. Als Symmetrieelemente, die zwei Zwillingsindividuen ineinander überführen, kommen folgende (Gleit-)Spiegelebenen parallel (001) in Betracht: 1. m in $z = \frac{1}{2}$; 2. b in $z = 0$; 3. eine Gleitspiegelebene in $z = \frac{1}{2}$ mit der Translation $\vec{a}/4 + \vec{b}/2$ und 4. eine n -Gleitspiegelebene mit der Translation $\vec{a}/2 + \vec{b}/2$ in $z = 0$ [diese Symmetrieelemente können aus den oben genannten Pseudosymmetrieelementen 1 und 2, d. h. Pseudotranslation $\vec{a}/2$ und b -Gleitspiegelebene parallel (001) in $z = 0$, gebildet werden]. Die erste Möglichkeit ist unwahrscheinlich, weil auf diese Weise an der Grenzfläche fremde Strukturbauelemente, $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ -Ketten entlang \vec{b} , entstehen würden. In den Fällen 2 und 3 resultiert an der Grenzfläche eine Schicht, in der Li

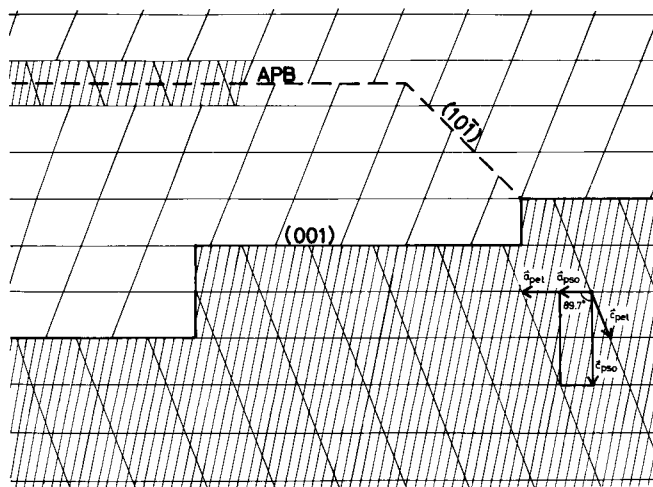


Abb. 4. Schematische Darstellung einer „irrationalen“ Zwillingsgrenzfläche und der Interpretationsmöglichkeit einer Antiphasendomänengrenze (APB) parallel (001) als feine Zwillingslamelle

und Al nicht geordnet sind, d. h. die Translation entlang \vec{a} ist dort halbiert. Setzt man voraus, daß nur eine Symmetrieoperation zwei Zwillingsindividuen ineinander überführt, so kann man aus der Metrik der Zelle und aus der Tatsache, daß die Stufen, die bei der Veränderung der Dicke einer Zwillingslamelle auftreten, zwei Elementarzellen hoch sind, schließen, daß an der Zwillingsgrenze die Translation in Richtung \vec{a} nicht halbiert ist (siehe Abb. 4). Somit bleibt als einzig mögliche Zwillings-Symmetrieoperation eine n -Gleitspiegelebene in $z = 0$.

An den Antiphasendomänengrenzen (APB) ist die Translation entlang \vec{a} halbiert. Wahrscheinlich verlaufen die APB's nicht durch die Kationenplätze für Li und Al, weil so ungeordnete Bereiche entstehen würden, sondern in schwach besetzten Netzebenen, in denen (oder in deren Umgebung) nur geringe Positionsveränderungen resultieren. APB's parallel (001) verlaufen dann in $z = \frac{1}{2}$, solche parallel (10 $\bar{1}$) durch $0, 0, 0$ bzw. $0, 0, \frac{1}{2}$. Von der Struktur des Petalits her könnte man als mögliche Orientierungen für APB's auch (201) erwarten, diese Orientierung wurde jedoch an keiner Stelle gefunden. Dies ist verwunderlich, da die Orientierung (201) aus (10 $\bar{1}$) durch Anwendung der Pseudo-Gleitspiegelebene parallel (001) hervorgeht. Für APB's parallel (001) gibt es eine weitere Interpretationsmöglichkeit: Eine sehr schmale (d. h. eine Elementarzelle dicke) Zwillingslamelle (vgl. Abb. 4 links oben) hätte auf die Umgebung die gleiche Wirkung wie eine APB. Es scheint fraglich, ob man zwischen Zwillingslamelle und APB in diesem Fall überhaupt unterscheiden kann. Dort, wo eine parallel (10 $\bar{1}$) orientierte APB an eine Zwillingsgrenze

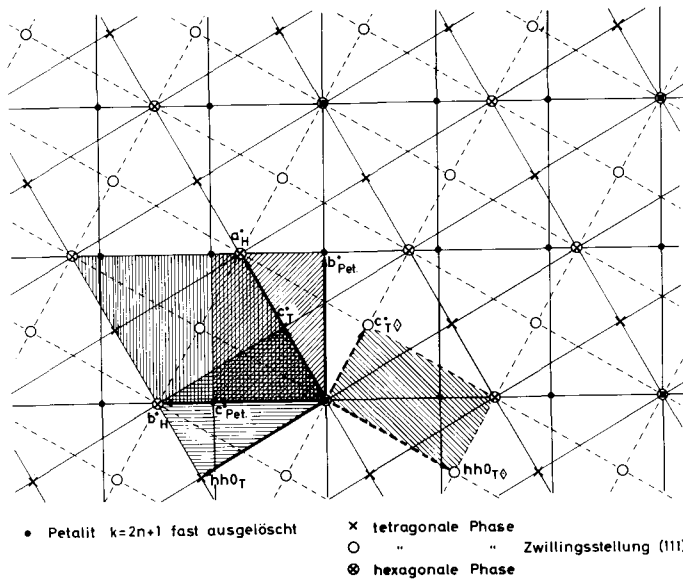
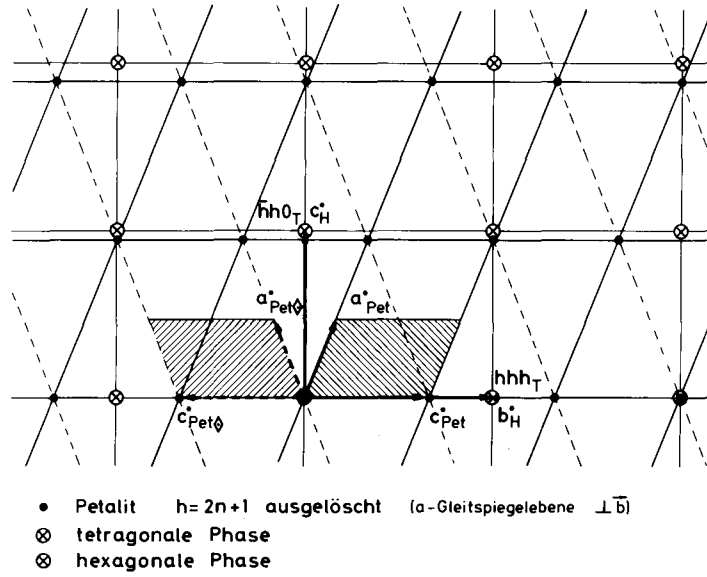


Abb. 5. Orientierungsbeziehungen im reziproken Raum zwischen Tief-Petalit (Pet) und den beiden Hochtemperaturphasen (T und H). \diamond : ein verzwilligtes Individuum

stößt, muß sich die Dicke der Zwillingslamellen um eine ungerade Zahl von Elementarzellen verändern, da sonst auf beiden Seiten der APB zwei verschiedene Symmetrioperationen die beiden Zwillingsindividuen ineinander überführen würden.

Die mit der Li/Al-Anordnung zusammenhängenden Pseudosymmetrien des Petalits legten es nahe, in einem Heizexperiment zu versuchen, eine orthorhombische Hoch-Phase herzustellen, in der Li und Al ungeordnet wären. Anstelle der erwarteten Phase traten eine tetragonale und eine hexagonale Hoch-Phase auf; sie entsprechen den Hochtemperaturphasen von Spodumen. Beide sind teilweise orientiert mit reliktschem Tief-Petalit verwachsen. Abbildung 5 zeigt die Orientierungsbeziehungen im reziproken Raum [von Saalfeld (1961) wurde bereits eine orientierte Umwandlung von Petalit in β -Spodumen beschrieben]. Die Verzwilligung nach (111) der tetragonalen Phase kann mit der Verzwilligung nach (001) des ursprünglichen Tief-Petalits erklärt werden.

Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Alexander von Humboldt-Stiftung (T.T.) sind wir für die finanzielle Unterstützung sehr zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. E. Rodek, Schott, Mainz, danken wir für die Bestimmung des Li-Gehaltes sehr herzlich. Ferner gilt unser besonderer Dank Herrn Prof. Dr. S. Kakitani, Hiroshima University, für die Durchführung des Heizexperiments. Dem Kernforschungszentrum, Karlsruhe, danken wir für die Bereitstellung der Geräte und der Meßzeit. Die Rechenarbeiten wurden am Hochschulrechenzentrum der Universität Frankfurt am Main durchgeführt.

Literatur

- Effenberger, H.: Petalit, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$: Verfeinerung der Kristallstruktur, Diskussion der Raumgruppe und Infrarot-Messung. *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* **27**, 129–142 (1980)
- Henglein, E.: Zur Kenntnis der Hochtemperatur-Modifikation von Lithium-Aluminium-Silikaten. *Fortschr. Min.* **34**, 40–42 (1956)
- Johnson, C. K.: ORTEP. Report ORNL-3794, revised. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1956)
- Larson, A. C.: Inclusion of secondary extinction in least-squares calculations. *Acta Crystallogr.* **23**, 664–665 (1967)
- Li, C.-T.: The crystal structure of $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -III (high-quartz solid solution). *Z. Kristallogr.* **127**, 327–348 (1968)
- Li, C.-T., Peacor, D. R.: The crystal structure of $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -II („ β -spodumene“). *Z. Kristallogr.* **126**, 46–65 (1968)
- Liebau, F.: Untersuchungen an Schichtsilikaten des Formeltyps $A_m(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$. I. Die Kristallstruktur der Zimmertemperaturform des $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. *Acta Crystallogr.* **14**, 389–395 (1961a)
- Liebau, F.: Untersuchungen an Schichtsilikaten des Formeltyps $A_m(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$. II. Über die Kristallstruktur des $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. *Acta Crystallogr.* **14**, 395–398 (1961b)
- Liebau, F.: Untersuchungen an Schichtsilikaten des Formeltyps $A_m(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$. III. Zur Kristallstruktur von Petalit, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$. *Acta Crystallogr.* **14**, 399–406 (1961c)
- Saalfeld, H.: Zur thermischen Umwandlung und Kristallographie von Petalit und Spodumen. *Z. Kristallogr.* **115**, 420–432 (1961)

