

illustre la disposition des 'tétraèdres oxygénés' liés au tellure.

### Conclusions

L'étude structurale de la phase  $UTe_3O_8$ , effectuée sur spectre de poudre confirme donc partiellement les résultats de Fischer, Schlatti & Zemann basés sur la formulation  $UTe_3O_8$ . Mais l'introduction d'un neuvième atome d'oxygène mise en évidence par l'étude chimique et magnétique s'avère indispensable pour mener à bien l'affinement de la structure. On ne saurait douter dans ces conditions que la cliffordite ne répond pas à la formule  $UTe_3O_8$ , mais possède en réalité la composition  $UTe_3O_9$ .

### Références

AHRENS, L. H. (1952). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 155.  
 ASPREY, L. B., CUNNINGHAM, B. B. & COTTON, A. (1960). *Progress in Inorganic Chemistry*, **2**, 289.

BAYER, G. (1969). *Fortschr. Min.* **46** (1), 41.  
 DAWSON, J. K. & LISTER, B. A. J. (1952). *J. Chem. Soc.* p. 5041.  
 FISCHER, R., SCHLATTI, M. & ZEMANN, J. (1969). *Naturwissenschaften*, **93**, 1.  
 GAINES, R. V. (1969). *Amer. Min.* **54**, 697.  
 GALY, J. & MEUNIER, G. (1969). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **268**, 1249.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1965). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 KHODADAD, P. (1962). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **255**, 1617.  
 LEASK, J. M., ROBERTS, L. E. J., WALTER, A. J. & WOLF, W. P. (1963). *J. Chem. Soc.* p. 4788.  
 MEUNIER, G. & GALY, J. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 602.  
 PEREZ, G. & SAUX, M., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, en cours de parution.  
 PERIO, P. (1955). Thèse, Paris.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 265, 277.  
 ZEMANN, J. (1968). *Z. Kristallogr.* **127**, 319.

*Acta Cryst.* (1971). **B27**, 616

## Die Kristallstruktur von $\alpha$ - $Li_5GaO_4$ \*

VON F. STEWNER UND R. HOPPE

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Giessen, Giessen, Deutschland*

(Eingegangen am 9. Februar 1970 und wiedereingereicht am 25. Mai 1970)

$\alpha$ - $Li_5GaO_4$  is orthorhombic with  $a=9.173$ ,  $b=9.094$ ,  $c=9.202 \pm 0.003$  Å,  $Z=8$ , space group  $Pbca$ . The structure, which has been refined by least squares with 354  $hkl$ , is a superstructure of  $Li_2O$  with 'isolated'  $GaO_4$  groups and vacancies in the cation lattice.

Es ist interessant und überrascht, dass im System  $Li_2O/Ga_2O_3$  neben  $LiGaO_2$ , das Ivanov-Emin & Rovik (1947) aus  $LiGa(OH)_4$  und Hoppe & Sprenger (1959) einkristallin aus  $Li_2O/Ga_2O_3$ -Gemengen erhielten und das von Mareziò (1965) vollständig aufgeklärt wurde, nicht  $Li_3GaO_3$ , wohl aber  $Li_5GaO_4$  existiert. Nach Blasse (1964) soll  $Li_5GaO_4$  gemäss  $Li_5\Box_2GaO_4$  eine tetragonale Ordnungsvariante des  $Li_2O$ -Typs mit  $a=6,50$  und  $c=9,01$  Å sein. Da der auf Pulverdaten beruhende Strukturvorschlag von Blasse (1964) elektrostatisch unwahrscheinlich ist, erschien eine Neuuntersuchung des Systems  $Li_2O/Ga_2O_3$  wünschenswert. Dies umso mehr, als wir seit einiger Zeit 'Kationen-reiche' Oxide ( $A_xB_yO_z$  mit  $x+y > z$ ) systematisch untersuchen (Hoppe, 1967) und Stewner & Hoppe (1970) am Beispiel von  $Li_3InO_3$ ,  $Li_{31}In_{11}O_{32}$  etc. besonders interessante Verbindungen dieser Art am Nachbarsystem  $Li_2O/In_2O_3$  untersucht haben. Es zeigt sich, dass  $Li_5GaO_4$  *dimorph* ( $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ) ist. Wir erhielten von beiden Modifikationen Einkristalle (Stewner & Hoppe, 1968).

### Zur Versuchsführung, Darstellung der Proben

Innige Gemenge von  $Li_2O$  und 'aktivem'  $\alpha$ - $Ga_2O_3$  wurden im Bereich  $Li:Ga=1:1$  bis  $6:1$  erhitzt. Nach Ausweis der Guinieraufnahmen tritt neben  $LiGaO_2$  eine zweite Phase auf, die nur dann rein erhalten wurde, wenn im Gemenge  $Li:Ga > 5:1$  war. Die Aufnahmen zeigten weiterhin, dass diese Verbindung in zwei Modifikationen auftritt; der Umwandlungspunkt liegt bei  $700$  °C (DTA).

*Einkristalle* von  $\alpha$ - $Li_5GaO_4$  erhielt man aus dem Pulver (48h,  $700$  °C, Ni-Bömbchen) analog wie bei  $Li_3InO_3$  (Stewner & Hoppe, 1970). Identität von Pulver und Einkristall wird durch die Übereinstimmung der Pulverdaten bei der Intensitätsrechnung mit den Parametern der Einkristalldaten belegt.

### Abmessungen der Elementarzelle, Raumgruppe

Drehkristall-, Weissenberg- und Precessionsaufnahmen zeigen, dass  $\alpha$ - $Li_5GaO_4$  orthorhombisch mit

$$a=9,173, \quad b=9,094, \quad c=9,202 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

\* Teil der Dissertation Stewner, F. D26 Giessen, 1969.

(Guinier-Aufnahme, Cu  $K\alpha_1$ ,  $\lambda=1,54051 \text{ \AA}$ ) kristallisiert, sich also aus den Komponenten  $\text{Li}_2\text{O}/\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  unter Volumenvergrößerung ( $51,72 \text{ cm}^3 \rightarrow 57,79 \text{ cm}^3$ ) um  $+11,7\%$  bildet.

Die Auslöschungen  $[hk0]$  nur mit  $h=2n$ ;  $h0l$  nur mit  $l=2n$  und  $0kl$  nur mit  $k=2n$  sind charakteristisch für die Raumgruppe  $Pbca$  (No. 61).

### Strukturaufklärung

Da für die Intensitätsmessung ein nahezu kugelig, kleiner ( $\varnothing \approx 0,1 \text{ mm}$ ) Einkristall ohne erkennbare Vorzugsrichtungen verwendet wurde, haben wir auf ein Absorptionskorrektur verzichtet.

Die Intensitäten der Reflexe  $hkl$  mit  $h=0-4$  (integrierte Weissenbergaufnahmen) und  $0kl$  (integrierte Precessionsaufnahmen) [immer Mo- $K\alpha$ -Strahlung] wurden photometrisch (Zeiss-Schnell-Photometer) vermessen, im Falle sehr schwacher Reflexe geschätzt und angeglichen.

Aus technischen Gründen konnten wir zur Zeit dieser Untersuchung nur Pattersonprojektionen rechnen.

### Die 'ideale' $\alpha\text{-Li}_5\text{GaO}_4$ -Struktur

Die Deutung der Patterson-Projektionen nach  $[100]$  und  $[001]$ , die beide einander sehr ähnlich sind, zeigte, dass alle Teilchen die Punktlage  $8(c)$  besetzen mit den in Tabelle 1 angegebenen 'idealen' Werten der Lageparameter. Tabelle 1 zeigt auch die möglichen Idealpositionen für  $\text{Li}^+$ .

Da in der Raumgruppe  $Pbca$  die  $x$ ,  $y$ ,  $z$ -Parameter

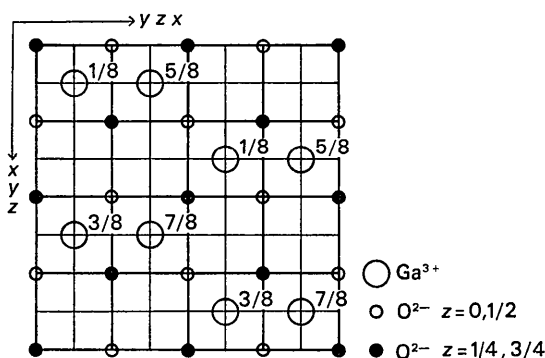


Fig. 1. 'Ideale' Struktur von  $\alpha\text{-Li}_5\text{GaO}_4$  (ohne  $\text{Li}^+$ ).

zyklisch vertauschbar sind, werden in Fig. 1 die drei bei der idealen Struktur identischen Achskombinationen angegeben.

### Verfeinerung der $\text{GaO}_4$ -Parameter nach der 'Least-Squares'-Methode

Zur Verfeinerung der ' $[\text{GaO}_4]$ -Parameter' wurden nur  $hkl$ -Daten mit  $h, k, l \neq 0$  verwendet und jene, die besonders stark durch Extinktion verfälscht schienen, fortgelassen. Nach einigen Verfeinerungszyklen betrug der  $R$ -Wert (249 Reflexe)  $R=12,9\%$ . Die Parameter weichen zwar nur unwesentlich, jedoch charakteristisch von den Werten der 'Idealstruktur' ab, vgl. Tabelle 5.

### Zur Lage von $\text{Li}^+$ in $\alpha\text{-Li}_5\text{GaO}_4$

Die Anordnung von  $\text{O}^{2-}$  bei  $\alpha\text{-Li}_5\text{GaO}_4$  entspricht einer kubisch-dichtesten-Kugelpackung. In der Elementarzelle von  $\alpha\text{-Li}_5\text{GaO}_4$  sind daher 64 Tetraederlücken vorhanden, wovon nur 8 nicht durch Symmetrieelemente verknüpft sind. Da eine von diesen Lücken bereits durch  $\text{Ga}^{3+}$  besetzt ist, verbleiben für 5  $\text{Li}^+$  + 7 mögliche Tetraederlücken [eine Besetzung der Oktaeder-Lücken scheidet aus Abstandsgründen sogleich aus, vgl. auch Stewner & Hoppe (1970)]. Um die Lage der schwach steuenden  $\text{Li}^+$  sicher nachzuweisen, erschien die Anwendung mehrerer Methoden notwendig.

### (i) Least-Squares-Verfeinerungen zur Li-Bestimmung

Es wurde das 'reale'  $[\text{GaO}_4]$ -Gerüst vorgegeben, jeweils einer der 7 möglichen  $\text{Li}^+$ -Plätze besetzt und 4 Least-Squares-Verfeinerungen gerechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Rechnungen machen wahrscheinlich, dass 4  $\text{Li}^+$  die Plätze 1, 2, 6, 7 besetzen und zeigen, dass Platz 3 sicher nicht besetzt ist. Ob dagegen Platz 4 oder 5 besetzt ist, konnte auch durch weitere Rechnungen nicht sicher entschieden werden. Da die beiden Plätze 4 und 5 auch statistisch besetzt sein können, wurden in einer weiteren Rechnung alle 7 Plätze mit Lithium auf den bisher erhaltenen Lagen besetzt [ $B(\text{Li}^+)=1,5 \text{ \AA}^2$ ] und nur der Besetzungsfaktor freigegeben. Hiernach sind die Plätze 1, 4, 6 und 7 voll und Platz 3 nicht besetzt, während 1  $\text{Li}^+$  auf die Plätze 2 und 5 statistisch verteilt ist. Da wir es als unwahrscheinlich erachten, dass nur 1/5 aller Lithium statistisch verteilt ist, nehmen wir an, dass die Plätze 1, 2, 4, 6, 7 besetzt sind, da nach der letzten Rechnung Platz 4 gegenüber

Tabelle 1. Parameter der 'idealen' Struktur

	$x$	$y$	$z$		$x$	$y$	$z$
Ga	0,125	0,125	0,125	Li(1)	0,125	0,125	0,375
O(1)	0,25	0,	0,	Li(2)	0,125	0,125	0,625
O(2)	0,	0,	0,25	Li(3)	0,125	0,125	0,875
O(3)	0,	0,25	0,	Li(4)	0,375	0,125	0,125
O(4)	0,25	0,25	0,25	Li(5)	0,375	0,125	0,375
				Li(6)	0,375	0,125	0,625
				Li(7)	0,375	0,125	0,875

Tabelle 2. *Least-Squares-Verfeinerungen zur Bestimmung der Lithiumlagen*

	In Klammern sind die Standardabweichungen der Parameter angegeben.						
	1. Li-Platz	2. Li-Platz	3. Li-Platz	4. Li-Platz	5. Li-Platz	6. Li-Platz	7. Li-Platz
Eing.	0,125	0,125	0,125	0,375	0,375	0,375	0,375
Ergebnis	0,089 (13)	0,112 (16)	—	0,328 (16)	0,372 (20)	0,399 (11)	0,360 (11)
<i>x</i>	0,125	0,084 (8)	—	0,125	0,095 (10)	0,163 (6)	0,152 (5)
<i>y</i>	0,375	0,652 (9)	—	0,125	0,357 (11)	0,610 (7)	0,875
<i>z</i>	1,5	2,36	> 90	1,5	3,5	0,94	1,5
<i>R</i> (Å <sup>2</sup> )	12,36%	12,49%	—	12,65%	12,80%	12,29%	12,19%
<i>R</i> -Wert	—	—	—	—	—	—	—
<i>AR</i> -Wert	-0,56%	-0,43%	—	-0,27%	-0,12%	-0,63%	-0,73%

Platz 5 favorisiert ist. Mit dieser Li-Verteilung ergab sich abschliessend  $R = 10,1\%$  (249 Reflexe).

(ii) *Li-Lagen aus Differenz-Fouriersynthesen*

Die Auswertung von Fourierschnitten einer Differenzsynthese ergab die in Tabelle 4 zusammengestellten Koordinaten für Li<sup>+</sup>. Nimmt man die Peakhöhe am Ort des vermeintlichen Li<sup>+</sup> als Kriterium für die Wahrscheinlichkeit der Besetzung an, so ergibt sich mit sinkender Wahrscheinlichkeit die Abfolge der Plätze: 7, 6, 1, 5, 4, 2, 3.

Im Gegensatz zu den Least-Squares-Rechnungen sind hier, neben Platz Nr. 3, Nr. 2 und 4 am ungünstigsten. Da aber, vgl. Tabelle 2, die Besetzung von Platz Nr. 2 eine merklich grössere *R*-Wert Verbesserung bei den Least-Squares-Rechnungen ergab, sollten die Plätze 1, 2, 5, 6, 7 besetzt sein.

(iii) *Bestimmung der Tetraeder-Schwerpunkte im GaO<sub>4</sub>-Gerüst*

Für die Lage von Li<sup>+</sup> ist zweifellos der Schwerpunkt eines aus 4 O<sup>2-</sup> gebildeten Koordination-Tetraeders der elektrostatisch günstige Platz, wenn diese Teilchen allein vorhanden wären. Nimmt man an, dass dies auch im festen  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>GaO<sub>4</sub> der Fall ist, so sollte hier Li<sup>+</sup> praktisch diese Schwerpunkte besetzen. Die Koordinaten dieser Punkte und die zugehörigen Abstände Li-O wurden berechnet, vgl. Tabelle 4. Die Abstände sollten, wie man inzwischen an vielen vergleichbaren Fällen ableiten kann, etwa 2,00 Å betragen.

Die Abstände der Tabelle 4 weisen mit Nachdruck darauf hin, dass die Plätze 1, 2, 5, 6, 7 mit Li<sup>+</sup> besetzt sind. Die Li-O-Abstände wären bei Besetzung der Plätze 3 und 4 deutlich grösser als 2,00: 2,11 und 2,12 Å.

Tabelle 3. *Parameter der Li<sup>+</sup>-Plätze nach der Differenz-Fourier-Synthese*

Platz	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	rel. Peakhöhe
Li(1)	0,09	0,16	0,40	250
Li(2)	0,13	0,08	0,62	180
Li(3)	—	—	—	—
Li(4)	0,33	0,09	0,10	190
Li(5)	0,39	0,10	0,36	230
Li(6)	0,39	0,17	0,61	320
Li(7)	0,36	0,12	0,88	420

Tabelle 4. *Lage der Tetraederschwerpunkte*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Abstand Kation-O
Ga	0,1456	0,1173	0,1175	1,830 Å
Li(1)	0,119	0,140	0,390	1,985
Li(2)	0,120	0,107	0,654	2,013
Li(3)	0,118	0,122	0,871	2,108
Li(4)	0,403	0,123	0,116	2,118
Li(5)	0,378	0,107	0,358	1,992
Li(6)	0,378	0,152	0,611	1,997
Li(7)	0,355	0,132	0,878	1,998

Tabelle 5. Parameter der Teilchen

	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
Ga	0,1450 (3)	0,1171 (1)	0,1185 (1)	0,08 (0,02)
O(1)	0,250 (2)	-0,012 (1)	0,005 (1)	0,2 (0,3)
O(2)	0,038 (2)	0,002 (1)	0,243 (1)	0,5 (0,3)
O(3)	0,012 (2)	0,242 (1)	0,037 (1)	0,1 (0,2)
O(4)	0,246 (2)	0,236 (1)	0,244 (1)	1,1 (0,3)
Li(1)	0,093 (7)	0,153 (4)	0,409 (4)	3,4 (1,6)
*	0,119	0,140	0,390	
Li(2)	0,131 (8)	0,085 (4)	0,661 (4)	3,2 (1,5)
*	0,120	0,107	0,654	
Li(3)	0,356 (7)	0,093 (3)	0,347 (3)	2,6 (1,3)
*	0,378	0,107	0,358	
Li(4)	0,398 (5)	0,164 (2)	0,609 (3)	1,1 (0,7)
*	0,378	0,152	0,611	
Li(5)	0,364 (4)	0,124 (2)	0,883 (2)	0,4 (0,5)
*	0,355	0,133	0,878	

\*= Parameter der entsprechenden Tetraederschwerpunkte Die Standardabweichung der Parameter ist in Klammern angegeben.

Beschreibung der Struktur von α-Li<sub>5</sub>GaO<sub>4</sub>

Die nach einer abschliessenden Verfeinerung mit allen Reflexen (ausgenommen 8 Reflexe, welche wegen Extinktionsfehler eliminiert wurden und in Tabelle 6 mit einem \* versehen sind) ermittelten Parameter der Teilchen sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Die Li-Teilchen werden zusätzlich mit den Parametern der

Tabelle 6 (Fort.)

Tabelle 6. Beobachtete und berechnete Struktur Faktoren

H	K	L	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	H	K	L	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	H	K	L	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	H	K	L	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	H	K	L	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0					



das Vorliegen *isolierter*  $[\text{GaO}_4]$ -Gruppen, die der Strukturvorschlag Blasses (1964) nicht aufweist.

### Schlussbemerkung

Es erhebt sich die Frage, warum von allen möglichen Arten, bei vorgegebener Metrik der Elementarzelle von  $\alpha\text{-Li}_5\text{GaO}_4$   $\text{Li}^+$  und  $\text{Ga}^{3+}$  auf 48 von 64 möglichen Tetraederlücken zu verteilen, gerade die hier gefundene Anordnung vorliegt. Das impliziert zwei Teilfragen, nämlich (1) die nach der Anordnung der Ga-Teilchen für sich und (2) die Diskussion der dann noch möglichen Li-Verteilungen. Von diesen Fragen ist zweifellos (2) einfacher zu beantworten. Man wird vermuten dürfen, dass elektrostatische Gründe eine entscheidende Rolle spielen. Wir haben daher umfangreiche Berechnungen des Madelunganteiles bei  $\alpha\text{-Li}_5\text{GaO}_4$  für verschiedene Verteilungsarten von  $\text{Li}^+$  durchgeführt. Hierüber wird gesondert berichtet.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft auch für

die Unterstützung dieser Untersuchung durch Gewährung von Sachbeihilfen.

Die Rechnungen wurden in Giessen an der ZUSE23R begonnen, dann dank der grosszügigen Hilfe durch Professor Dr J. Zemmann und Dr R. Fischer bei einem Aufenthalt des einen von uns (F.St.) in Wien an der IBM 7040 der Technischen Hochschule Wien fortgeführt und schliesslich am DRZ (Darmstadt) abgeschlossen.

### Literatur

- BLASSE, G. (1964). *Z. anorg. allg. Chem.* **331**, 44.  
 HOPPE, R. (1959). *Angew. Chem.* **71**, 457.  
 HOPPE, R. & SPRENGER, H. E. (1959). Diplomarbeit Sprenger, H. E., Münster, vgl. Hoppe (1959).  
 HOPPE, R. (1967). *The Alkali Metals*, Spec. Publ. Nr. 22, p. 452, London: The Chemical Society.  
 IVANOV-EMIN, B. N. & ROVIK, Y. I. (1947). *J. Gen. Chem. (USSR)*, **17**, 1061.  
 MAREZIO, M. (1965). *Acta Cryst.* **78**, 481.  
 STEWNER, F. & HOPPE, R. (1968). *Naturwissenschaften*, **55**, 441.  
 STEWNER, F. & HOPPE, R. (1970). *Z. anorg. allg. Chem.* **374**, 239; **376**, 222.

*Acta Cryst.* (1971). B27, 621

## Über die Lokalisierung schwach streuender Teilchen durch Berechnungen des Madelunganteils der Gitterenergie\*

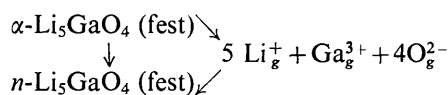
VON R. HOPPE UND F. STEWNER

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Giessen, Giessen, Deutschland*

(Eingegangen am 9. Februar 1970 und wiedereingereicht am 25. Mai 1970)

In the case of partially solved structures calculations of the Madelung part of the lattice energy ('MAPLE') allow the determination of the positions of 'light' particles, e.g.  $\text{Li}^+$ , as is shown in the case of  $\alpha\text{-Li}_5\text{GaO}_4$ .

Die Bemühungen, bei der Strukturaufklärung von  $\alpha\text{-Li}_5\text{GaO}_4$  (Stewner & Hoppe, 1968, 1971) die Li-Positionen festzulegen, und die Diskussion der gefundenen Struktur warfen erneut die Frage auf, warum gerade die Positionen des Realfalls besetzt werden und nicht andere, unter Umständen mögliche. Die tiefere Frage lautet: Könnte man nicht allein aufgrund elektrostatischer Betrachtungen die Realpositionen von  $\text{Li}^+$  vorhersagen? Schliesslich liegt ja folgender Idealfall des Born-Haber'schen Kreisprozesses vor.



\* Teil der Dissertation Stewner, F. D26, Giessen, 1969.

(Hier bedeutet  $n\text{-Li}_5\text{GaO}_4$  irgendeine hypothetische  $\text{Li}_5\text{GaO}_4$ -Modifikation).

In einer 'idealen' Elementarzelle von  $\alpha\text{-Li}_5\text{GaO}_4$ , die bezüglich Metrik und Lage der besetzten Positionen exakt einer Überstruktur von  $\text{Li}_2\text{O}$  entspricht, sind alle möglichen Ordnungsvarianten von  $\text{Li}_5\text{GaO}_4$  bezüglich der Teilchenabstände direkt benachbarter Partikel exakt gleich. Es sollte daher die Gitterenergie  $E_G = E_M + E_{\text{cov}} + E_B + E_D + \dots$  [mit  $E_M$  = Madelunganteil der Gitterenergie,  $E_{\text{cov}}$  = Korrektur auf Kovalenz,  $E_B$ : Bornsche Abstossung,  $E_D$ : Ion-Dipol- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungsglied] in nullter Näherung nur von  $E_M$  abhängen. Selbst beim Übergang von der Ideal- zur Realstruktur darf man recht sicher sein, die Vorteile dieses speziellen Born-Haber'schen Kreisprozesses zu behalten. Im Zusammenhang mit systematischen Untersuchungen an Madelungfaktoren