

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 $\alpha\text{-Li}_5\text{GaO}_4$ Li^+ und 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 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*

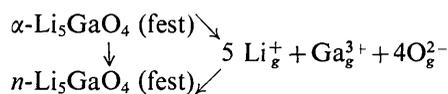
VON R. HOPPE UND F. STEWNER

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. 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 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 Li_5GaO_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 Li_2O entspricht, sind alle möglichen Ordnungsvarianten von Li_5GaO_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_{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

(Hoppe, 1970), erschien es zweckmässig, entsprechende Rechnungen durchzuführen.

MAPLE-Rechnungen* bez. der Idealstruktur von $\alpha\text{-Li}_5\text{GaO}_4$

Vorbemerkung

In der Raumgruppe $Pbca$, in welcher die Realstruktur von $\alpha\text{-Li}_5\text{GaO}_4$ kristallisiert [alle Teilchen besetzen $8(c)$], sind bei Vorgabe der realen Ga-Positionen nur 7 voneinander unabhängige Sorten von Tetraederlücken vorhanden, auf welche die 5 vorhandenen Li^+ in verschiedener Weise verteilt werden können. Zur besseren Übersicht haben wir diese Positionen so numeriert, wie dies Fig. 1 angibt. Alle Angaben beziehen sich auf diese Normierung. Bei der Idealstruktur von $\alpha\text{-Li}_5\text{GaO}_4$, welcher kubische Metrik mit $a=9,155 \text{ \AA}$ ($=\sqrt[3]{\text{Volumen der realen Elementarzelle}}$) zugrunde liegt, entarten wegen der Äquivalenz von a -, b - und c -Achse je drei Verteilungsmöglichkeiten der Realstruktur.

MAPLE-Rechnungen

In Tabelle 1 sind für die 21 möglichen Variationen der Li-Positionen beim $\alpha\text{-Li}_5\text{GaO}_4$ -Typ die MAPLE-Daten im Detail angegeben. Es sei besonders hervorgehoben, dass der Platz 7 für Li^+ energetisch am günstigsten ist, da nur bei Besetzung dieser Tetraederlücke keine 'direkt' benachbarten Tetraederlücken durch Ga^{3+} besetzt sind. Es ist so verständlich, dass nur die beiden ungünstigsten aller Varianten eine Besetzung von Platz 7 nicht enthalten.

* MAPLE = Madelung part of lattice energy = E_M .

Am günstigsten ist das zu 12567 gehörige Tripel von Besetzungsmöglichkeiten, am ungünstigsten das zu 23456 gehörige.

MAPLE-Rechnungen für die reale Elementarzelle von $\alpha\text{-Li}_5\text{GaO}_4$

Tabelle 2 gibt die MAPLE-Daten für alle möglichen Verteilungen von 5 Li^+ auf die 7 freien Tetraederlücken, charakterisiert durch deren Schwerpunkt, in der realen Elementarzelle von Li_5GaO_4 bei vorgegebenen GaO_4 -Positionen (vgl. Tabelle 5, voranstehender Arbeit) wieder. Wie bei der Idealstruktur ist die Kombination 12567 die energetisch günstigste, entsprechend

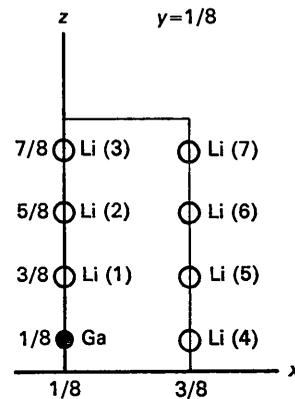


Fig. 1. $\alpha\text{-Li}_5\text{GaO}_4$, Lage der Tetraederlücken zur Diskussion der MAPLE-Werte der einzelnen Verteilungsmöglichkeiten der Li^+ -Teilchen im GaO_4 -Gerüst.

Tabelle 1. $\alpha\text{-Li}_5\text{GaO}_4$, MAPLE-Berechnungen für die ideale Struktur (MAPLE in kcal/Mol)

Die Ziffern geben die Nummern der Li-Plätze an, vgl. Fig. 1

Verteilungen	Ga	O	Li(1)	Li(2)	Li(3)	Li(4)	Li(5)	Li(6)	Li(7)	Li_5	Li_5GaO_4											
12567 } 23457 } 13467 }	983	548	153	153			142	142	170	760	3937											
12457 } 12347 } 12467 }												999	548	139	148		139	148	165	739	3930	
14567 } 23467 } 12357 }																						983
12367 } 24567 } 13457 }	983	548	153	144	134		142	170	743	3920												
13567 } 23567 } 34567 }											968	548	158		128		128	137	175	736	3889	
12456 } 12345 } 12346 }																						957
12356 } 13456 } 23456 }	941	548	158	158	128		137	137		719												

Tabelle 2. α -Li₅GaO₄, MAPLE-Berechnungen für die reale Struktur (MAPLE in kcal/Mol)

Verteilungen	Ga	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	Li(1)	Li(2)	Li(3)	Li(4)	Li(5)	Li(6)	Li(7)	Li ₅	GaO ₄	Li ₅ GaO ₄
12567	1130	573	565	567	568	164	157			150	150	168	789	3403	4192
12457	1146	567	560	559	560	145	147		105	154	144	162	712	3392	4104
14567	1129	568	557	566	561	155			109	143	144	165	716	3381	4097
12367	1126	567	557	564	562	160	145	102			148	166	721	3376	4097
12467	1146	566	555	563	560	150	142		101	148	138	165	705	3390	4095
24567	1128	566	560	560	560	150	152		113	148	138	165	717	3374	4091
12357	1126	567	562	560	562	155	150	99		145	165	165	713	3377	4090
13567	1109	568	559	566	562	165	165	99		134	142	169	711	3364	4075
12456	1113	565	561	564	560	155	152		107	149	145	169	708	3363	4071
23567	1108	566	562	561	561	155	155	95		139	137	169	695	3358	4053
12356	1093	566	563	565	561	165	154	95		140	143	169	698	3348	4046
13467	1125	562	550	563	554	151		117	118	140	142	162	691	3354	4045
13457	1125	562	555	559	554	146		114	122	138	142	162	682	3355	4037
23457	1123	561	558	553	554		144	110	126	143	162	162	685	3349	4034
12347	1141	561	553	556	554	141	135	117	114			159	665	3365	4030
23467	1124	560	553	557	553		140	113	122		136	163	674	3347	4021
34567	1107	562	555	560	554			110	130	132	131	166	669	3338	4007
12345	1109	560	559	567	553	146	144	110	120	144			654	3348	4002
12346	1109	559	554	560	553	151	139	113	116		143		664	3335	3999
13456	1092	561	556	563	554	156		110	124	134	137		663	3326	3989
23456	1091	559	559	558	553		149	106	128	138	132		653	3320	3973

23456 die ungünstigste. Im einzelnen zeigt Tabelle 2 jedoch, dass die Entartung je dreier Besetzungsmöglichkeiten, wegen der jetzt orthorhombischen Verzerrung der kubischen Grundstruktur, aufgehoben wird, und dass hierbei, wie das Beispiel 23567/12457/13467 eindrucksvoll zeigt, Energieunterschiede von etwa 150 kcal/Mol (Li₅GaO₄) auftreten können. Man sieht überdies, dass die reale Besetzung sowohl bezüglich des [GaO₄]-Gerüsts als auch des Gesamtbeitrages aller Li⁺ von allen möglichen, hier diskutierten Varianten die energetisch günstigste ist.

Schliesslich zeigt der Vergleich der MAPLE-Werte für 12567 in Tabellen 1 und 2, dass wiederum auch hier wie bei Li₃InO₃ (Stewner & Hoppe, 1970) die Verzerrung der Mutterstruktur von einem Anstieg im MAPLE-Wert begleitet wird, sich also 'elektrostatisch lohnt.'

Schlussbemerkung

Schwieriger ist die Frage zu beantworten, warum ausgerechnet die hier bei α -Li₅GaO₄ gefundene Anordnung von Ga³⁺ in einer im Prinzip kubisch dichtesten O²⁻-Packung vorliegt. Wir haben bei β -Li₅GaO₄ und neuerdings auch bei Li₅TiO₄ (Hoppe & Panek, 1970) andere Varianten der gleichen Mutterstruktur, also des Li₂O-Typs kennengelernt und vermuten, dass bei Na₄FeO₄ (Hoppe & Rieck, 1970) eine weitere vorliegt. Ganz offensichtlich spielen dabei andere als elektrostatische Gründe eine entscheidende Rolle.

Wenn jedoch, wie hier am Beispiel von α -Li₅GaO₄ gezeigt wurde, gewissermassen die 'Matrix' (hier [GaO₄]) der Struktur bekannt ist, so ist die Lage der röntgenographisch nur schwer lokalisierbaren Li⁺-Teilchen in der Realstruktur offenbar die elektrostatisch günstigste aller möglichen. Umgekehrt zeigt aber diese Übereinstimmung deutlich, dass bei 'kommensurablen' Strukturvarianten der gleichen Verbindung jene bevorzugt ist, die das Maximum an MAPLE aufweist. Hier entscheiden also offensichtlich die elektrostatischen Anteile der Gitterenergie.

Die Rechnungen wurden im Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, durchgeführt und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Literatur

- HOPPE, R. (1970). *Madelung Constants as a New Guide in the Structural Chemistry of Solids*. In *Advances in Fluorine-Chemistry*, edited by M. STACEY, J. C. TATLOW. & A. G. SHARPE. Vol. 6, p.387. London: Butterworths.
- HOPPE, R. & PANEK, P. (1970). *Z. anorg. allg. Chem.* Im Druck.
- HOPPE, R. & RIECK, H. (1970). Unveröffentlicht; Diplomarbeit H. RIECK, Giessen.
- STEWNER, F. & HOPPE, R. (1968). *Naturwissenschaften*, **55**, 441.
- STEWNER, F. & HOPPE, R. (1970). *Z. anorg. allg. Chem.* **375**. Im Druck.
- STEWNER, F. & HOPPE, R. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 616.