

$\text{Li}_{1,44}\text{Al}_{1,44}\text{Si}_{1,56}\text{O}_6$ Mohsen Graia,\* Regaya Ksiksi et  
Ahmed DrissLaboratoire de Matériaux et Cristallographie,  
Faculté des Sciences de Tunis, Université de  
Tunis El Manar II, 2092 Tunis, TunisieCorrespondence e-mail:  
mohseng2002@yahoo.fr

## Key indicators

Single-crystal X-ray study  
 $T = 298\text{ K}$   
Mean  $\sigma(\text{Å}) = 0.000\text{ Å}$   
Disorder in main residue  
 $R$  factor = 0.017  
 $wR$  factor = 0.051  
Data-to-parameter ratio = 10.3For details of how these key indicators were  
automatically derived from the article, see  
<http://journals.iucr.org/e>.

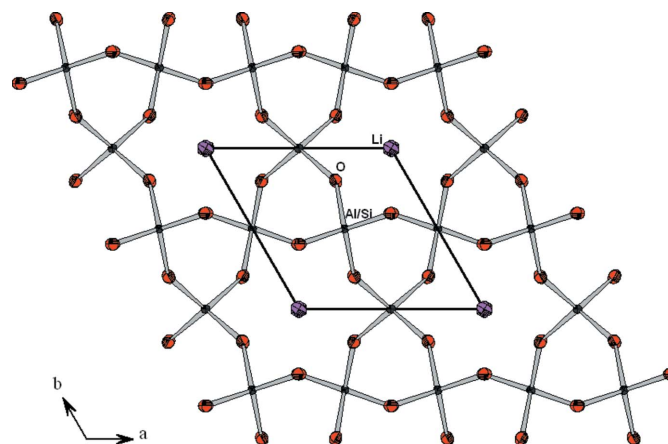
The title compound, lithium aluminium silicon hexoxide, was prepared by a solid-state method. It has the  $\beta$ -quartz-type structure.  $\text{Si}^{4+}$  cations are replaced by  $\text{Al}^{3+}$  and the charge is compensated by the incorporation of  $\text{Li}^+$  into the main channel of the structure. The Al and Si atoms are disordered on a single site.

Reçu le 17 octobre 2006  
Accepté le 27 novembre 2006

## Commentaire

Les aluminosilicates du système  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (LAS) et, en particulier, les composés dérivés du quartz appartenant au pseudo-binaire  $\text{LiAlSiO}_4-\text{SiO}_2$  constituent l'une des familles principales des matériaux (Beall, 1994). Ces composés sont caractérisés par une conductivité ionique fortement anisotrope due au transport d'ions  $\text{Li}^+$  le long de la direction de l'axe  $c$  (Qi *et al.*, 2004; Sartbaeva *et al.*, 2004; Shin-ichi *et al.*, 2004). En plus, ils présentent un faible coefficient de dilatation thermique (Xu *et al.*, 2000; Sprengard *et al.*, 2000). La transformation de la variété  $\text{SiO}_2-\beta$  (stable entre 846 K et 1143 K) en la variété basse température du quartz  $\text{SiO}_2-\alpha$  est une transition displacive (Xu *et al.*, 1999, 2000; Sartbaeva *et al.*, 2004).  $\text{SiO}_2-\beta$  a pu être stabilisé à températures inférieures à 846 K par incorporation de Li dans une structure ôte (Beall, 1994; Lichtenstein *et al.*, 1998). L'eucryptite ( $\text{LiAlSiO}_4-\beta$ ) est une superstructure de  $\text{SiO}_2-\beta$ . Sa périodicité de translation est doublée le long de  $a$  et de  $c$  relativement au quartz- $\beta$ .

L'étude structurale du composé  $\text{Li}_{1,44}\text{Al}_{1,44}\text{Si}_{1,56}\text{O}_6$  a révélé que sa structure est de type quartz- $\beta$ . Dans cette structure, chacun des tétraèdres  $\text{TO}_4$  ( $T = \text{Si}, \text{Al}$ ) partage ses quatre sommets oxygène avec quatre tétraèdres adjacents voisins. La charpente tridimensionnelle ainsi constituée est caractérisée par des canaux larges parallèles à l'axe  $c$ . Ces derniers sont



**Figure 1**  
Projection selon  $c$  de la structure du composé  $\text{Li}_{1,44}\text{Al}_{1,44}\text{Si}_{1,56}\text{O}_6$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique ont 50% de probabilité d'existence.

délimités par des doubles chaînes de tétraèdres hélicoïdales, de symétrie  $6_2$ , de période 6 et progressant dans la même direction  $c$ . Dans ces canaux sont logés les ions  $\text{Li}^+$  qui compensent le défaut de charge dû à la substitution de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$ . Les distances  $T\text{—O}$  dans le composé  $\text{Li}_{1,44}\text{Al}_{1,44}\text{Si}_{1,56}\text{O}_6$  sont comprises entre les distances moyennes  $\text{Si—O}$  et  $\text{Al—O}$  tétraédriques (*International Tables for Crystallography*, 1992).

Bien que des études antérieures suggèrent que la phase stable des composés  $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$  pour  $x > 1,05$  est de type eucryptite- $\beta$  (Xu *et al.*, 2000), le composé étudié ( $x = 1,44$ ) est de type quartz- $\beta$ . Ce résultat est confirmé par la distance  $T\text{—O}$  et le volume de la maille qui sont supérieurs à ceux de tous les composés isotopes déjà étudiés et qui correspondent à des valeurs de  $x < 1,44$  (Tscherry *et al.*, 1972; Mueller *et al.*, 1990; Xu *et al.*, 1999).

### Partie expérimentale

Le composé  $\text{Li}_{1,44}\text{Al}_{1,44}\text{Si}_{1,56}\text{O}_6$  était obtenu par réaction à l'état solide à 1273 K lors d'une exploration du système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Ce}_2\text{O}_3\text{—Li}_2\text{O}$ . Le silicium est diffusé du creuset en porcelaine.

#### Données cristallines

$\text{Li}_{1,44}\text{Al}_{1,44}\text{Si}_{1,56}\text{O}_6$   
 $M_r = 188,67$   
 Hexagone,  $P6_22$   
 $a = 5,2654$  (2) Å  
 $c = 5,6240$  (8) Å  
 $V = 135,03$  (2) Å<sup>3</sup>  
 $Z = 1$   
 $D_x = 2,320$  Mg m<sup>-3</sup>

Mo  $K\alpha$  radiation  
 Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions  
 $\theta = 11,5\text{—}20,2^\circ$   
 $\mu = 0,75$  mm<sup>-1</sup>  
 $T = 298$  (2) K  
 Prisme, incolore  
 0,15 × 0,12 × 0,06 mm

#### Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4  
 Balayage  $\omega/2\theta$   
 Correction d'absorption:  $\psi$  scan (North *et al.*, 1968)  
 $T_{\min} = 0,894$ ,  $T_{\max} = 0,959$   
 876 réflexions mesurées  
 134 réflexions indépendantes  
 127 réflexions avec  $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0,049$   
 $\theta_{\text{max}} = 29,4^\circ$   
 $h = 0 \rightarrow 6$   
 $k = 0 \rightarrow 6$   
 $l = -7 \rightarrow 7$   
 2 réflexions de référence  
 fréquence: 120 min  
 variation d'intensité: 3%

#### Affinement

Affinement à partir des  $F^2$   
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,017$   
 $wR(F^2) = 0,051$   
 $S = 1,26$   
 134 réflexions  
 13 paramètres  
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0146P)^2 + 0,0904P]$  where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0,001$   
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,16$  e Å<sup>-3</sup>  
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,23$  e Å<sup>-3</sup>  
 Correction d'extinction: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997)  
 Coefficient d'extinction: 0,52 (6)

### Tableau 1

Paramètres géométriques (Å, °).

Si—O <sup>i</sup>	1,6769 (4)	Li—O <sup>i</sup>	2,0579 (15)
-------------------	------------	-------------------	-------------

Code de symétrie: (i)  $1 + x - y, 1 - y, 1 - z$ .

Le modèle désordonné a été affiné en utilisant les outils disponibles sous *SHELXL97* (Sheldrick, 1997).

Collection des données: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992); affinement des paramètres de la maille: *CAD-4 EXPRESS*; réduction des données: *MolEN* (Fair, 1990); programme(s) pour la solution de la structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); programme(s) pour l'affinement de la structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); graphisme moléculaire: *DIAMOND* (Brandenburg, 1998) and *PLATON* (Spek, 2003); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *SHELXL97*.

### Références

- Beall, G. H. (1994). *Industrial Applications of Silica*. Dans *Silica: Physical Behavior, Geochemistry, and Materials Applications*, édité par P. J. Heaney, C. T. Prewitt et G. V. Gibbs, *Reviews in Mineralogy*, Vol. 29, pp. 469–505. Washington, D. C.: Mineralogical Society of America.
- Brandenburg, K. (1998). *DIAMOND*. Version 2.0. Université de Bonn, Allemagne.
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- Fair, C. K. (1990). *MolEN*. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- International Tables for Crystallography* (1992). Vol. C, Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Lichtenstein, A. I., Jones, R. O., Xu, H. & Heaney, P. J. (1998). *Phys. Rev. B*, **58**, 6219–6223.
- Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
- Mueller, G., Paulus, H. & Stiefel, J. (1990). *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.* **11**, 493–503.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Qi, F., Diezemann, G., Böhm, H., Lambert, J. & Böhmer, R. (2004). *J. Magn. Resonance*, **169**, 225–239.
- Sartbaeva, A., Redfern, S. A. T. & Lee, W. T. (2004). *J. Phys. Condens. Matter*, **16**, 5267–5278.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. Université de Göttingen, Allemagne.
- Shin-ichi, F., Satoshi, S., Kaduhiro, S. & Hitoshi, T. (2004). *Solid State Ionics*, **167**, 325–329.
- Spek, A. L. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 7–13.
- Sprengard, R., Binder, K., Brandle, M., Fotheringham, U., Sauer, J. & Pannhorst, W. (2000). *J. Non-Cryst. Solids*, **274**, 264–270.
- Tscherry, V., Schulz, H. & Laves, F. (1972). *Z. Kristallogr.* **135**, 161–174.
- Xu, H., Heaney, P. J. & Beall, G. H. (2000). *Am. Mineral.* **85**, 971–979.
- Xu, H., Heaney, P. J., Navrotsky, A., Topor, L. & Liu, J. (1999). *Am. Mineral.* **84**, 1360–1369.