

best general accordance with observed bond lengths for a value of the constant  $\beta=0.09$ . Using this value and the electronegativity values  $x_{\text{O}}=3.5$  and  $x_{\text{N}}=3.0$ , one obtains the correction  $-0.045$  Å. The above distance of 1.48 Å. then decreases to 1.435 Å.

More recently Giguère & Schomaker (1943), by electron diffraction, have determined the distances N–N and O–O in hydrazine and hydrogen peroxide respectively. Both distances are found to be  $1.47 \pm 0.02$  Å. The expected bond length in the hydroxylammonium ion would then be  $1.47 \pm 0.02$  Å. if no correction for ionic character is introduced. With the same correction as above one obtains the value  $1.425 \pm 0.02$  Å.

As a consequence one can say that the bond length in the hydroxylammonium ion, which has now been found, is in good accordance with the assumption that the bond is covalent.

I wish to express my gratitude to Prof. G. Hägg for his kind permission to carry out this investigation in his institute and for valuable assistance during the work. I am also indebted to The Danish School of

Pharmacy for a scholarship from Novo terapeutisk Laboratorium A/S's Fødselsdagsgave af 1 November 1942.

### References

- ADAMS, M. (1902). *Amer. Chem. J.* **28**, 205.  
 DONOHUE, J. & LIPSCOMB, W. N. (1947). *J. Chem. Phys.* **15**, 115.  
 EYER, C. (1910). Dissertation, Heidelberg, p. 34.  
 GIGUÈRE, P. A. & SCHOMAKER, V. (1943). *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 2025.  
 GROTH, P. (1906). *Chem. Krystallogr.* **1**, 185–6.  
 HÄGG, G. & LAURENT, T. (1946). *J. Sci. Instrum.* **23**, 155.  
 HARKER, D. (1936). *J. Chem. Phys.* **4**, 381.  
 HUGHES, E. W. & LIPSCOMB, W. N. (1946). *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 1970.  
*Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen* (1935), **2**, 571.  
 JEFFREY, G. A. (1945). *Proc. Roy. Soc. A*, **183**, 388.  
*Organic Synthesis* (1932). Coll. vol. **1**, 311.  
 SCHIFF, H. & MONSACCHI, U. (1896). *Z. phys. Chem.* **21**, 290.  
 SCHOMAKER, V. & STEVENSON, D. P. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 37.

*Acta Cryst.* (1948). **1**, 27

## Synthese und Kristallstruktur des Eukryptits, $\text{LiAlSiO}_4$

VON HELMUT G. F. WINKLER

*Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität, Göttingen, Deutschland*

(Eingegangen 7 Oktober 1947)

Crystals of the mineral eucryptite,  $\text{LiAlSiO}_4$ , have been prepared synthetically as hexagonal bipyramids up to 5 mm. long, having weak negative birefringence and strong optical activity. The space group is  $C6_22$  (or its enantiomorph  $C6_42$ ) and the cell dimensions are  $a=5.27$  Å.,  $c=11.25$  Å. The atomic co-ordinates have been determined and show the structure to be closely related to that of high quartz. The Al and Si ions occupy the sites of the Si ions in quartz, and the small Li ions are accommodated in the channels in the structure.

Aus dem Mineralreich sind uns einige Alkali-Alumosilikate gleichen chemischen Formeltyps bekannt, die sich nur durch die Art des Alkalis unterscheiden. Es sind dieses:  $\text{NaAlSiO}_4$ , der Nephelin;  $\text{KAlSiO}_4$ , welches in zwei Modifikationen als Kaliophilit und als Kalsilit bekannt ist, und schliesslich das sehr seltene  $\text{LiAlSiO}_4$ , der Eukryptit. Diese Silikate können unter dem Namen 'Nephelin-Gruppe' zusammengefasst werden, weil der Nephelin das häufigste Mineral unter ihnen ist. Der Eukryptit ist nur als hexagonale, skelettförmige Verwachsung mit Albit bekannt, welche sich bei der Zersetzung des Spodumens von Branchville, Connecticut, bildet (Brush & Dana, 1881). Erst bei starker Vergrößerung konnte die Selbständigkeit der beiden Gemengteile erkannt werden. Man hat daher dem  $\text{LiAlSiO}_4$  den Namen Eukryptit von  $\epsilon\upsilon\kappa\rho\upsilon\pi\tau\acute{\omicron}\varsigma$  = wohlverborgen gegeben. Da eine mechanische Trennung des Minerals von dem umgebenden Albit nicht möglich war, ist es nur

sehr unvollständig einer kristallographischen Untersuchung zugänglich gewesen. Als ich nun im Verlaufe der Synthese des Natriumnephelins auch den hexagonalen Lithiumnephelin in Einzelkristallen herstellen konnte, schien es mir angebracht, eine genauere Kenntnis von diesem Mineral zu erlangen. Insbesondere schien mir das interessant zu sein im Hinblick auf einen Vergleich mit dem Na- und K-Nephelin; denn alle drei Nepheline unterscheiden sich ja chemisch nur durch die Alkalien.

### Synthese des Eukryptits

Im Rahmen von Untersuchungen über die Synthese des Na-Nephelins wurde das Zustandsdiagramm  $\text{NaAlSiO}_4$ -LiF mit Hilfe der statischen Abschreckmethode ermittelt. Das Diagramm ist in Fig. 1 wiedergegeben; es stellt keinen Schnitt durch ein quasi-binäres System, sondern durch ein komplizierteres polynäres System dar.

Man erkennt, dass nicht über den ganzen Mischungsbereich eine homogene Schmelze besteht, sondern dass sich bei mehr als 55 Mol. % LiF zwei sich entmischende Schmelzen bilden, eine Fluorid- und eine Silikatschmelze. Mit steigendem LiF-Anteil geht immer mehr Lithium in den Silikat-Anteil und immer mehr Natrium geht aus ihm heraus in den Fluorid-Anteil, sodass beim eutektischen Punkt in dem silikatischen Teil der Schmelze neben  $\text{NaAlSiO}_4$  auch  $\text{LiAlSiO}_4$  kristallisiert. Mischkristalle zwischen diesen beiden entstehen nicht. Wenn mehr als 86 Mol. % LiF (eutektische Zusammensetzung) vorhanden sind, dann entsteht als Erstkristallisation  $\text{LiAlSiO}_4$  in hexagonalen Bipyramiden, die in drei Stunden bei  $c. 920^\circ\text{C}$ . Grössen von 1–5 mm. erreichen. Diese Kristalle enthalten zwar

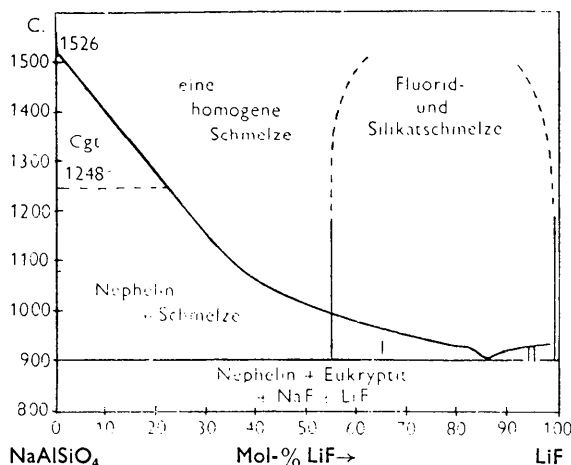


Fig. 1. Schmelzdiagramm  $\text{NaAlSiO}_4$ -LiF. I. Nephelin,  $\text{NaAlSiO}_4$ , und Silikat- und Fluoridschmelze. II. Eukryptit,  $\text{LiAlSiO}_4$ , und Silikat- und Fluoridschmelze. Cgt = Carnegit.

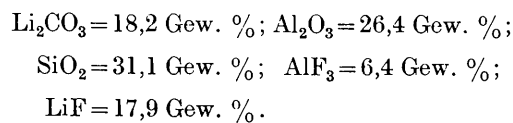
*Anmerkung:* Die angegebenen Schmelzpunkte müssen unter Berücksichtigung der Tatsache verstanden werden, dass (wegen Verwendung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als Ausgangssubstanz für die Komponente  $\text{Na}_2\text{O}$ )  $\text{CO}_2$  im System vorhanden ist. Dieses entweicht zwar während des Schmelzens zu einem beträchtlichen Teil, aber eine gewisse Menge bleibt in der Silikatschmelze gelöst und bedingt eine geringe Erniedrigung der Ausscheidungstemperatur der silikatischen Phasen. Aus Versuchen konnte geschlossen werden, dass die Temperaturerniedrigung nur etwa  $20^\circ\text{C}$ . beträgt.

noch schätzungsweise 50 % Glas, sind aber für Einkristallaufnahmen schon sehr gut verwertbar. Dass es sich tatsächlich um  $\text{LiAlSiO}_4$  handelt, wurde durch die Pulveraufnahme desjenigen äusserst feinkörnigen Präparates bestätigt, welches durch Zusammenschmelzen von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  in der stöchiometrischen Zusammensetzung des  $\text{LiAlSiO}_4$  unter Zusatz von 10 % LiF als Mineralisator erhalten wurde. Die Pulveraufnahme zeigt neben LiF die Interferenzen des hexagonalen  $\text{LiAlSiO}_4$ .

Es sei hier erwähnt, dass noch zwei weitere Modifikationen von  $\text{LiAlSiO}_4$  synthetisch hergestellt worden sind, nämlich eine rhombische von Weyberg (1905) durch Zusammenschmelzen von Kaolin mit  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  und eine rhomboedrische von Hautefeuille & Perrey (1890)

durch Zusammenschmelzen von  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  mit vana-dinsurem Lithium. Hier wird jedoch nur die hexagonale Modifikation behandelt, welche in der Natur als Mineral mit dem Namen Eukryptit vorkommt.

Es war nun wünschenswert, insbesondere im Hinblick auf eine genaue Bestimmung der Dichte, reine Kristalle ohne Glaseinschlüsse herzustellen. Hier konnten die Erfahrungen, die bei der Synthese des Na-Nephelins gewonnen worden waren, verwendet werden (vorläufige Mitteilung in Winkler, 1947a). Denn dort wurde durch systematische Änderung der Komponentenanteile diejenige Zusammensetzung gefunden, bei der völlig klare Kristalle aus der Schmelze kristallisieren. Das ist dann der Fall, wenn die Zusammensetzung der Schmelze so gewählt wird, dass sich neben 80 Gew. % Na-Nephelin als Begleitphasen 10 % Kryolithionit,  $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{LiF}_4)_3$ , 5 % Li-Kryolith und 5 % LiF bilden können. (Der Li-Kryolith mit der Zusammensetzung  $3\text{LiF} \cdot \text{AlF}_3$  ist weder in der Natur bekannt, noch wurde er bisher künstlich dargestellt. Dass aber diese Verbindung existiert, geht aus den Untersuchungen von Puschin & Baskow (1913) hervor, die bei 75 Mol. % LiF und 25 Mol. %  $\text{AlF}_3$  ein Maximum der Schmelzkurve im Diagramm  $\text{LiF}-\text{AlF}_3$  beobachteten. Die Verbindung scheint nach meinen Untersuchungen optisch einachsigt negativ mit geringer Doppelbrechung zu sein.) Für die Synthese des Li-Nephelins wurde nun von der folgenden Zusammensetzung ausgegangen: 73 Gew. %  $\text{LiAlSiO}_4$ , 13,7 % Li-Kryolith und 13,3 % Lithiumfluorid. Dieses entspricht auf die einzelnen, wasserfreien Komponenten umgerechnet:



Dieses Substanzgemisch wurde 30 Minuten lang bei  $1200^\circ\text{C}$ . im offenen Tiegel aufgeschmolzen. Aus der Schmelze kristallisierte unterhalb  $1110^\circ\text{C}$ . Eukryptit in 1–5 mm. grossen, klaren Kristallen aus, welche gutspiegelnde Pyramidenflächen zeigen, während bei anderen Zusammensetzungen die Kristalle nicht so klar waren. Hieraus folgt, wie bei der Herstellung des Na-Nephelins, die für die Silikatsynthese wichtige Feststellung, dass klare, fehlerfrei gewachsene Kristalle von einer Grösse, die für diese Silikate immerhin beträchtlich ist, nur dann wachsen können, wenn die Komponentenzusammensetzung der Schmelze derart gewählt worden ist, dass neben dem herzustellenden Silikat bestimmte Begleitphasen entstehen können, ohne dass ein nichtkristallisierender, glasiger Rest irgendwelcher Komponenten verbleibt. In unserem Falle waren die Begleitphasen LiF und Li-Kryolith.

Die Kristalle des Eukryptits bilden die Flächenform einer hexagonalen Bipyramide I. Art  $\{11\bar{2}2\}$  aus, wie röntgenographisch festgestellt worden ist. Vereinzelt tritt auch das Prisma  $\{11\bar{2}0\}$  auf. Von einer faserigen Ausbildung der Kristalle, die anscheinend aus der

fingerförmigen Verwachsung des Eukryptits mit dem Albit im Zersetzungsprodukt des Spodumens erschlossen wurde, kann keine Rede sein. Auch konnte die bisweilen angegebene Spaltbarkeit nach der Basis, die anscheinend aus Bruchrissen quer zu den fingerförmigen Skelettkristallen abgeleitet worden ist (vgl. Brush & Dana, 1881), nicht bestätigt werden. Die Ritzhärte des Eukryptits beträgt nach der Mohs'schen Skala etwa 6,5.

Die optische Untersuchung des Eukryptits ergab die in Tabelle 1 angeführten Brechzahlen. Sie sind nur wenig niedriger als die des Nephelins, Kalsilits und Kaliophilits. Zum Vergleich sind in Tabelle 1 auch noch die Dichte und Spaltbarkeit angegeben.

Tabelle 1. *Dichte und optische Eigenschaften der Nephelin-gruppe*

	Eukryptit	Nephelin	Kalsilit	Kaliophililit
$\epsilon$	1,5195	1,5266–1,5371	1,537	1,5258–1,527
$\omega$	1,524	1,5299–1,5403	1,542	1,5296–1,531
$\epsilon - \omega$	-0,004	-0,003 bis 0,004	-0,005	-0,004
spez. Gew.	2,352	2,576–2,647	2,59	2,598–2,61
Spaltbarkeit	keine	$\left\{ \begin{array}{l} 10\bar{1}0 \\ 0001 \end{array} \right\}$ schlecht	keine	? $\left\{ \begin{array}{l} 10\bar{1}0 \\ \text{schlecht} \end{array} \right\}$

Das spezifische Gewicht konnte von Brush & Dana (1881) nur auf Grund des chemisch ermittelten Verhältnisses von Albit zu Eukryptit und der spezifischen Gewichte des heterogenen Zersetzungsprodukts und des Albits ermittelt werden. Sie erhielten den Wert  $\rho = 2,667$ . Dieser Wert ist zu hoch; denn an ausgesuchten klaren synthetischen Kristallen wurde nach der Schwebemethode der Wert  $\rho = 2,352$  bestimmt, der mit der röntgenographisch ermittelten Dichte  $\rho_x = 2,305$  bis auf 2 % übereinstimmt.

#### Bestimmung der Kristallstruktur

Es wurden Laue-Aufnahmen in Richtung der  $c$ - und der  $a$ -Achse, Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen sämtlicher Schichtlinien mit Cu  $K\alpha$ -Strahlung um die  $c$ -Achse, um die Neben- und Zwischenachse, sowie Pulveraufnahmen hergestellt.

Die Laue-Aufnahmen ergaben die Laue-Symmetrie  $6/mmm - D_{6h}$ , welche die Kristallklassen

$$6/mmm - D_{6h}, 62 - D_6, 6mm - C_{6v}, \bar{6}m - D_{3h}$$

umfasst. Es gelang nun, an  $c$ . 0,5 mm. grossen, ungefähr isometrischen Kristallbruchstücken, die mittels Drehtischs mit ihrer optischen Achse senkrecht gestellt waren, sowohl bei konoskopischer wie auch orthoskopischer Betrachtung das optische Drehvermögen festzustellen. Der Drehsinn war bei einigen Kristallen ein rechter, bei anderen ein linker. Da die Kristallbruchstücke keine einheitliche Dicke in Richtung der optischen Achse hatten, ist die Bestimmung des spezifischen Drehvermögens (Grad/1 mm. Dicke) mit einer etwa 5 %igen Fehlergrenze behaftet. Es ergab sich  $\alpha = 10,5^\circ \pm 0,6^\circ$  für Na-Licht bei Zimmertemperatur. Das spezifische Drehvermögen des Eukryptits ist dem-

nach ungefähr halb so gross wie das des Tief- bzw. Hochquarzes.

Die Feststellung des grossen Drehvermögens ist für die Ermittlung der Kristallklasse sehr wichtig, da hierdurch alle hexagonalen Klassen mit Symmetrieebenen eindeutig ausgeschlossen werden. Es kann demnach auf Grund der Laue-Symmetrie und des optischen Drehvermögens der Eukryptit nur der Kristallklasse  $62 - D_6$  angehören.

Aus den Schichtlinienabständen der Drehkristallaufnahmen ergaben sich die Elementarperioden, die genauer nach dem asymmetrischen Verfahren von Straumanis an Pulveraufnahmen bestimmt worden sind, zunächst zu  $a = 5,27$  A. und  $c = 5,625 \pm 0,005$  A. Bei eingehender Auswertung der Weissenbergaufnahmen (um Neben- und um Zwischenachse, nullte Schicht) erkennt man jedoch einen starken Reflex (0001) der nur indiziert werden kann (als (0003)), wenn man  $c$  verdoppelt. Ausserdem fordert eine ganze Anzahl von schwachen und sehr schwachen Interferenzen der besonders lange belichteten Pulveraufnahmen, dass die Identitätsperiode in Richtung der  $c$ -Achse doppelt so gross anzusetzen ist, denn sonst könnten jene Reflexe nicht indiziert werden.

Die Richtigkeit der hexagonalen Gitterabmessungen mit  $a = 5,27$  A. und  $c = 11,25$  A.,  $c/a = 2 \times 1,067 = 2,134$  geht aus der guten Übereinstimmung der beobachteten und berechneten  $\sin^2\theta$ -Werte der Tabelle 2 hervor.

Die Anzahl der Moleküle  $\text{LiAlSiO}_4$  in der hexagonalen Elementarzelle errechnet sich mit dem experimentell gefundenen spezifischen Gewicht von 2,352 zu  $Z = 3,06 \sim 3$ . Die Röntgendichte berechnet sich zu  $\rho_x = 2,305$  g.cm.<sup>-3</sup>.

Aus der Tatsache, dass 3  $\text{LiAlSiO}_4$  in der hexagonalen Zelle bei einem Achsenverhältnis von  $2,134 = 2 \times 1,067$  Platz finden, führt ein Vergleich mit der Struktur des Hochquarzes, bei der  $3\text{SiO}_2$  in der halb so grossen Zelle mit dem sehr ähnlichen Achsenverhältnis  $c/a = 1,092$  sitzen, zu der Vermutung, dass der Eukryptit einen Gitterbau habe, den man als Überstruktur vom Hochquarztyp beschreiben könnte; bei dem also die  $c$ -Periode gegenüber dem Hochquarz verdoppelt ist. Die absoluten Längen von  $a$  und  $\frac{1}{2}c$  des Eukryptits sind gegenüber denjenigen des Hochquarzes nur um 5,6 bzw. 3,3 % grösser.

Wir werden nun sehen, dass diese Vermutung sich als richtig erweist. — Aus der Beobachtung, dass alle (0001) mit  $l \neq 3n$  ausgelöscht, sonst aber alle  $hk*l$  und  $hh*l$  vorhanden sind, ergibt sich als wahrscheinliche Raumgruppe das enantiomorphe Paar  $C6_2 - D_6^1$  und  $C6_2 - D_6^2$ , welches ja röntgenographisch nicht unterscheidbar ist. Mit den beobachteten Interferenzen wären noch die Raumgruppen  $C6/mmm - D_{6h}^1$ ,  $C62 - D_6^1$ ,  $C6mm - C_{6v}^1$ ,  $C\bar{6}m2 - D_{3h}^1$  und  $H\bar{6}m2 - D_{3h}^3$  verträglich. Wegen des Vorhandenseins des starken optischen Drehvermögens sind aber alle dieser Raumgruppen bis auf  $C62 - D_6^1$  auszuschliessen. Da nun bei einigen Kristallen Linksdrehung, bei anderen Rechtsdrehung beobachtet

worden ist, kommen nur zwei einander enantiomorphe Raumgruppen für die Struktur in Frage, so dass aus diesem Grunde und auch aus Gründen der Raumerfüllung die letzte mögliche Raumgruppe  $C6_2-D_6^2$  zu verwerfen ist. Die Raumgruppe des Eukryptits ist demnach durch das enantiomorphe Paar  $C6_2-D_6^4$  und  $C6_2-D_6^5$  eindeutig bestimmt.

Vergleicht man nun die Intensitäten der Linien des Eukryptits (aus der Pulveraufnahme) mit den von Wyckoff (1926) am Hochquarz beobachteten und mit den dort für die verschiedenen Atomlagen berechneten, so ergibt sich, dass auch für Eukryptit nur die Atomlagen  $c$  und  $j$  in Frage kommen, d.h. also, dass die Struktur des Eukryptits dem Hochquarztyp gleicht. Beim C 8-Typ sind bekanntlich  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder über gemeinsame Sauerstoffecken gerüstartig so verknüpft, dass ein rechter bzw. linker Schraubungssinn in Richtung der  $c$ -Achse entsteht. In der Elementarzelle sind

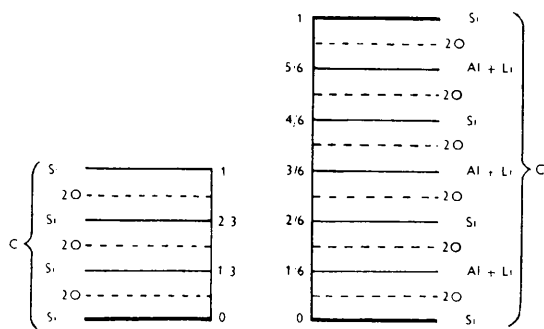


Fig. 2

Fig. 3

Fig. 2. Verteilung der Netzebenen parallel (0001) beim Quarz.

Fig. 3. Überstruktur durch regelmässige Abwechslung von Si und Al beim Eukryptit.

$3\text{SiO}_2$  untergebracht. Betrachtet man die Anordnung der Bausteine in Ebenen parallel zu (0001), so erkennt man beim Quarz Ebenen, die jeweils im Abstand  $c/6$  abwechselnd mit Si bzw. O belegt sind, wie es schematisch in Fig. 2 dargestellt ist.

Beim Eukryptit wurde nun erkannt, dass die  $c$ -Periode doppelt so gross wie beim Hochquarz ist. Das besagt, dass die beim Eukryptit vorhandenen  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder sich nicht statistisch im Gitter verteilen, sondern sich regelmässig abwechseln, wie es Fig. 3 durch die von Al bzw. Si besetzten Ebenen andeutet. Durch diese regelmässige Abwechslung entlang der  $c$ -Achse ergibt sich zwangsläufig die doppelte  $c$ -Periode. Denn nach einer  $c$ -Periode von der Grösse wie bei Quarz liegt nicht ein Si, sondern ein Al genau in derselben Position über einem Si; erst nach einer weiteren  $c$ -Periode ist für das Si der Identitätsabstand erreicht.

Wenn nun die Si und die Al nicht statistisch im Gitter verteilt sind, sondern feste Positionen einnehmen, so muss das auch für die Li Ionen gelten. Aus räumlichen und elektrostatischen Gründen kann nur eine Lagerung der Li in den parallel zur  $c$ -Achse ziehenden 'Hohlspiralen' in den Höhen  $c = \frac{1}{6}$ ,  $\frac{3}{6}$  und  $\frac{5}{6}$  in

Frage kommen (Fig. 4 zeigt diese Hohlspiralen). Die genauen Positionen sind weiter unten angeführt.

Für die hexagonale Elementarzelle des Eukryptits mit  $a = 5,27$ ,  $c = 11,25$  und  $Z = 3\text{LiAlSiO}_4$  ergeben sich bei der Raumgruppe  $C6_2-D_6^4$  nach Ausscheidung aller anderen Möglichkeiten durch Intensitätsvergleich folgende Punktlagen:

Aus der dreizähligen Punktlage ( $c$ ):  $\frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}$  ergibt sich für abwechselnde Anordnung der Si und Al in der Überstruktur mit doppelt so grosser  $c$ -Periode wie beim Hochquarz:  $3\text{Si}$  in  $\frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}$ ;  $3\text{Al}$  in  $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{5}{6}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{6}$ ; und  $3\text{Li}$  in  $0, 0, \frac{1}{2}; 0, 0, \frac{1}{6}; 0, 0, \frac{5}{6}$ .

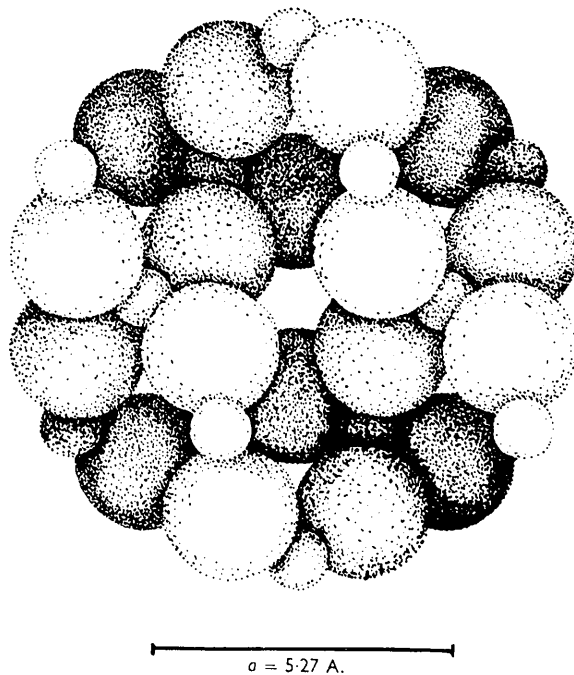


Fig. 4. Eukryptit,  $\text{LiAlSiO}_4$ , in Richtung der  $c$ -Achse gesehen. Grosse Kugeln: O; kleine Kugeln: Si bzw. Al. In der Mitte erkennt man deutlich die Hohlspirale, in der die (nicht eingezeichneten) Li-Ionen sitzen.

Aus der sechszähligen Punktlage ( $j$ ) für die Sauerstoffpositionen ergeben sich für die doppelt so grosse Zelle der Überstruktur folgende zwölf Punktlagen:

$$\begin{aligned} 12\text{O} & \text{ in } x, 2x, \frac{1}{4}; 2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2}; x, \bar{x}, \frac{5}{12}; \bar{x}, 2\bar{x}, \frac{1}{4}; \\ & 2x, x, \frac{1}{2}; \bar{x}, x, \frac{5}{12}; x, 2x, \frac{3}{4}; 2\bar{x}, \bar{x}, \frac{7}{12}; \\ & x, \bar{x}, \frac{1}{12}; \bar{x}, 2x, \frac{3}{4}; 2x, x, \frac{7}{12}; \bar{x}, x, \frac{1}{12}. \end{aligned}$$

Der freie Parameter wurde zu  $x = 0,195$  bestimmt.

Mit diesen Werten wurden unter üblicher Berücksichtigung von Flächenzahl  $v$ , Polarisations- und Lorentzfaktor für Pulveraufnahmen die Intensitäten nach der Formel

$$I = S_p^2 v \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

berechnet. Tabelle 2 zeigt eine gute Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Intensitäts-

Tabelle 2. Pulveraufnahme von  $\text{LiAlSiO}_4$ , Eukryptit. Cu  $K\alpha$ -Strahlung

$2\theta_{\text{korr.}}$	$\sin^2 \theta$ beob.	$\sin^2 \theta$ ber.	$hkl$	I ber.	I beob.	$2\theta_{\text{korr.}}$	$\sin^2 \theta$ beob.	$\sin^2 \theta$ ber.	$hkl$	I ber.	I beob.
19,2	0,028	0,028	10*0	114	5+			0,553	11*10	4	
—	—	0,033	10*1	0	—	96,5	0,556	0,555	30*8	77	5
23,2	0,040	0,042	00*3	3	1-			0,559	32*2	99	
25,2	0,048	0,047	10*2	4485	20			0,570	22*7	0	
31,3	0,073	0,071	10*3	10	2			0,572	40*5	0	
33,8	0,085	0,085	11*0	111	5			0,578	21*9	1	
—	—	0,090	11*1	0	—	99,2	0,580	0,582	20*10	~0	1-
37,2	0,103	0,103	10*4	4	4			0,582	32*3	1	
39,2	0,113	0,104	11*2	54	—	101,3	0,598	0,597	41*0	7	1
—	—	0,114	20*0	84	5			0,599	31*7	~0	
—	—	0,118	20*1	0	—			0,602	41*1	~0	
42,5	0,131	0,127	11*3	4	5	103,5	0,617	0,615	32*4	1	4
44,6	0,144	0,132	20*2	99	—	104,5	0,625	0,616	41*2	31	
47,1	0,160	0,145	10*5 <sup>+</sup>	~0	3			0,623	40*6	57	4
48,4	0,168	0,156	20*3	2	10			0,635	30*9	0	
51,3	0,187	0,160	11*4	1031	1	106,2	0,640	0,639	41*3	1	1--
52,6	0,196	0,168	00*6	~0	1--			0,641	22*8	~0	
—	—	0,189	20*4	25	3			0,651	11*11	0	
—	—	0,197	10*6	10	3			0,657	32*5	~0	
53,7	0,204	0,199	21*0	14	—			0,667	21*10	30	
55,5	0,217	0,202	11*5	0	1--	110,1	0,672	0,669	31*8	30	5 diffus
—	—	0,204	21*1	~0	—			0,672	41*2	58	
—	—	0,218	21*2	383	7			0,674	00*12	21	
—	—	0,231	20*5	0	—			0,680	20*11	0	
—	—	0,241	21*3	0	—			0,684	40*7	0	
60,5	0,254	0,254	11*6	~0	3	113,8	0,702	0,702	10*12	3	1
—	—	0,256	30*0	28	—	115,0	0,711	0,709	32*6	~0	
—	—	0,258	10*7	0	—			0,711	50*0	3	1
—	—	0,261	30*1	0	—			0,714	41*5	~0	
63,0	0,273	0,274	21*4	123	6			0,715	50*1	~0	
64,2	0,282	0,275	30*2	18	7	116,5	0,723	0,720	22*9	~0	1--
65,9	0,296	0,282	20*6	268	1--	117,2	0,729	0,724	30*10	1	
98,3	0,315	0,298	30*3	1	?	120,3	0,752	0,729	50*2	91	4
—	—	0,315	11*7	~0	—			0,749	31*9	1	
—	—	0,316	21*5	~0	—			0,753	50*3	~0	1 diffus
70,0	0,329	0,328	10*8	23	5	121,1	0,758	0,754	40*8	5	
71,3	0,340	0,331	30*4	13	5			0,759	11*12	0	1-
—	—	0,341	22*0	105	—			0,765	41*6	2	
—	—	0,343	20*7	0	—	122,3	0,767	0,765	21*11	~0	1 diffus
—	—	0,346	22*1	0	—			0,768	33*0	0	
—	—	0,360	22*2	0	—			0,769	32*7	0	
74,7	0,368	0,367	21*6	62	5			0,772	33*1	~0	
—	—	0,370	31*0	10	—			0,786	50*4	2	
—	—	0,373	30*5	~0	—	125,0	0,787	0,786	33*2	1	4
—	—	0,374	31*1	~0	—			0,787	20*12	22	
—	—	0,379	00*9	~0	—	126,4	0,797	0,787	42*0	22	4
—	—	0,383	22*3	~0	—			0,796	42*1	0	
76,9	0,387	0,385	11*8	13	6			0,801	42*1	0	
—	—	0,388	31*2	5	—	128,2	0,809	0,809	22*10	1	1 diffus
—	—	0,407	10*9	~0	—			0,810	33*3	~0	
79,9	0,412	0,412	31*3	1	1	129,9	0,821	0,812	10*13	~0	
—	—	0,416	22*4	2	—			0,822	30*11	~0	1-
—	—	0,424	30*6	~0	—			0,826	41*7	~0	
81,8	0,429	0,428	21*7	~0	?			0,834	40*9	~0	
83,6	0,444	0,428	31*4	24	3+	133,0	0,841	0,837	31*10	157	
84,8	0,455	0,444	40*0	24	3			0,837	31*10	157	
—	—	0,458	22*5	0	—			0,838	42*3	~0	6 diffus
—	—	0,460	40*1	0	—			0,840	32*8	72	
86,0	0,465	0,464	11*9	1	1--	138,0	0,872	0,842	33*4	67	
86,9	0,473	0,474	40*2	7	1			0,871	42*4	1	1
—	—	0,485	30*7	~0	?	139,6	0,881	0,873	21*12	2	
88,4	0,486	0,487	31*5	~0	—			0,876	11*13	~0	
—	—	0,493	20*9	~0	—			0,880	50*6	47	3
—	—	0,496	10*10	6	—	140,6	0,886	0,881	51*0	4	
89,8	0,498	0,497	40*3	~0	4	143,2	0,900	0,885	33*5	~0	1
—	—	0,498	21*8	15	—			0,886	51*1	~0	
91,1	0,510	0,497	40*3	~0	—			0,900	51*2	49	5
93,1	0,527	0,510	22*6	17	3			0,905	20*13	0	
—	—	0,530	40*4	1	1--			0,907	22*11	0	
94,5	0,539	0,538	31*6	2	2	146,7	0,918	0,913	42*5	0	
—	—	0,540	32*0	13	—	148,1	0,924	0,919	32*9	1	1-
—	—	0,545	32*1	0	—			0,923	40*10	1	1-
—	—	0,545	32*1	0	—			0,923	51*3	~0	1-

10\*5<sup>+</sup> bedeutet plus Fremdlinie.

verhältnissen mit Ausnahme von drei der insgesamt sechzig Linien. Es sind dieses drei Interferenzen der komplizierten Netzebenen

$$(10 \cdot 8) + (30 \cdot 4); (11 \cdot 8) + (31 \cdot 2); (51 \cdot 2).$$

Diese werden stärker beobachtet als die Rechnung ergibt, worauf auch eine geringe Änderung des Parameters keinen Einfluss hat. Auch Wyckoff machte bei der Bestimmung der Hochquarzstruktur anscheinend die gleiche Beobachtung, dass drei Interferenzen nicht mit den berechneten Intensitäten übereinstimmen. (Die entsprechenden  $hkl$  werden leider dort nicht angegeben.) Über die Ursache dieser Unterschiede lässt sich auch heute noch nichts Genaues sagen. Jedenfalls gilt hier dasselbe wie für den Hochquarz, nämlich, dass diese abweichenden Erscheinungen nicht als Argumente gegen die Richtigkeit der vorgeschlagenen Struktur angesehen werden können, sofern sie sich auf einige hochindizierte Ebenen beschränken (Wyckoff, 1926). Es werden also durch die Intensitätsrechnung die Punktlagen bestätigt, womit gezeigt ist, dass der Eukryptit eine Überstruktur vom Typ des Hochquarzes darstellt.

Charakteristisch für die Intensitätsverhältnisse bei der Überstruktur ist natürlich, dass alle  $hk*l$  mit  $l =$  ungerade schwach bzw. sehr schwach sind. Das ist darauf zurückzuführen, dass für diese  $hk*l$  der Strukturfaktor für die Sauerstofflagen null wird, und dass einzig der geringe Unterschied des Streuvermögens zwischen Si und Al, wozu bei  $l = 3n$  noch die Streuung des Li hinzutritt, die geringe resultierende Amplitude erzeugen. Bei einem Vergleich der Interferenzentabelle des Eukryptits mit derjenigen des Hochquarzes sind demnach alle  $hk*l$  mit  $l =$  ungerade fortzulassen und von den verbleibenden  $hk*l$  die  $l$ -Werte zu halbieren.

### Beschreibung der Kristallstruktur

Im Gitter des Eukryptits sind die über gemeinsame Sauerstoffecken verknüpften Tetraeder schraubenförmig angeordnet (wie beim Quarz), wobei sich jeweils  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder abwechseln. Jedes Sauerstoff-Ion gehört also als Ecke des Tetraeders gleichzeitig einem  $\text{SiO}_4$ - und einem  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder an. Von den zwei negativen Ladungseinheiten des Sauerstoffs wird eine Einheit von dem  $\text{Si}^{4+}$  des  $\text{SiO}_4$ -Tetraeders ausgeglichen;  $\frac{3}{4}$  Ladungseinheiten werden von dem  $\text{Al}^{3+}$  des  $\text{AlO}_4$ -Tetraeders kompensiert. Da nun das  $\text{Li}^+$  von vier Sauerstoffen umgeben ist, wird die restliche negative  $\frac{1}{4}$  Einheit des Sauerstoffs von dem  $\text{Li}^+$  ausgeglichen. Die Pauling'sche elektrostatische Valenzregel ist also erfüllt.

Aus den angegebenen Identitätsabständen und den Atomlagen berechnet man mit  $x = 0,195$ , dass das  $\text{AlO}_4$ - bzw.  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder etwas verzerrt ist. Die Seite des Tetraeders, welche durch die beiden einem  $\text{Li}^+$  zugekehrten  $\text{O}^{2-}$  gebildet wird, ist etwas verkürzt, was gut durch den Einfluss des Li Ions erklärt werden kann.

Die berechneten Sauerstoffabstände des gering deformierten  $\text{AlO}_4$ -Tetraeders sind: 2,59; 2,82 und 2,89 Å je zweimal. Beim Hochquarz ergibt sich nach Bragg & Gibbs (1925) für das kleinere  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder ein Abstand O–O von jeweils 2,55 Å. Der Abstand eines Al bzw. Si von O im Tetraeder ist 1,69 Å, was in guter Übereinstimmung mit dem wiederholt festgestellten Abstand Al–O bei tetraedrischer Koordination von c.1,70 Å steht. Der Winkel zwischen zwei Tetraedern bei der gemeinsamen Sauerstoffecke  $\angle \text{Si–O–Al} = 145,5^\circ$ ; für Hochquarz wird er mit  $155^\circ$  von Bragg & Gibbs (1925) angegeben. Schliesslich wurde noch der Abstand Li–O aus der Struktur berechnet; er beträgt 2,01 Å. Mit den für tetraedrische Umgebung korrigierten Goldschmidt'schen Ionenradien ergibt sich bei Berührung der  $\text{O}^{2-}$  und  $\text{Li}^+$  ein Abstand von 1,95 Å. Das besagt nun, dass die Sauerstoff-Ionen in der Struktur die  $\text{Li}^+$  (fast) berühren. Es hat demnach der Eukryptit das energetisch besonders günstige Gitter gebildet, bei dem die Bausteine so angeordnet sind, dass die  $\text{O}_2$ -Ionen sowohl die  $\text{Al}^{3+}$  wie auch die  $\text{Li}^+$  in den Mitten der Tetraeder berühren. (Auch hierdurch wird der experimentell bestimmte Parameterwert  $x = 0,195$ , welcher obige Abstandsverhältnisse bedingt, besonders plausibel.)

Es sei hier noch erwähnt, dass die Hochquarzstruktur bisher nur vom Hochquarz selbst bekannt war. Nunmehr gesellt sich der Eukryptit dazu, der allerdings infolge gesetzmässiger Verteilung der Al und Si auf die Positionen des Hochquarzes eine Überstruktur mit doppelter  $c$ -Periode ausbildet. Die Möglichkeit von Mischkristallen zwischen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{LiAlSiO}_4$  ist daher unwahrscheinlich. Ganz analoge Überstrukturen vom Gittertyp des Tiefquarzes sind bereits bekannt geworden vom  $\text{AlAsO}_4$  und  $\text{AlPO}_4$ , welche nach Machatschki als 'Polyquarze' bezeichnet werden können (Machatschki, 1936; Huttenlocher, 1935).

### Beziehungen zwischen Eukryptit und $\text{NaAlSiO}_4$ und $\text{KAlSiO}_4$

Wenn auch die Strukturen des Nephelins, des Kalsilits und Kaliophilits noch nicht bezüglich ihrer Punktlagen geklärt sind, so steht doch fest, dass sie kein Raumgitter vom Typ des Hochquarzes bilden. Das ist verständlich. Denn wollte man die in den Hohlspiralen der Hochquarzstruktur untergebrachten  $\text{Li}^+$  (vgl. Fig. 4) durch die grösseren  $\text{Na}^+$  bzw. durch die noch grösseren  $\text{K}^+$  ersetzen, so ginge das nicht, weil die Hohlspiralen für diese grösseren Ionen zu eng sind. Deshalb bauen sich  $\text{NaAlSiO}_4$  und  $\text{KAlSiO}_4$  ein voluminöseres Gitter auf. Das im Vergleich zum Hochquarz voluminösere Gitter von  $\text{SiO}_2$  ist der Tridymit (Volumenvergrösserung 15,5 %). Es sind nun Schiebold (1930) und Bannister (1931) zu dem Schluss gekommen, dass der Nephelin eine Struktur besitzt, die dem Tridymit ähnlich ist. Den Kaliophililit baut Bannister (1931) aus Nephelinzellen auf. Die genaue Bestimmung der beiden Raumgitter ist bisher noch nicht gelungen und zwar

wahrscheinlich deshalb nicht, weil Nephelin und Kaliophililit offenbar kein einfaches Gitter, sondern Überstrukturen eines einfacheren Gitters bilden. Der erst kürzlich entdeckte Kalsilit ( $\text{KAlSiO}_4$ ) jedoch stellt nach den von Bannister (1942) ermittelten Zellendimensionen ein einfacheres Gitter dar, welches leichter einer Untersuchung zugänglich ist. Unter Zugrundelegung der Röntgendaten Bannisters habe ich die Punktlagen des Kalsilitgitters ermittelt, die in Kürze veröffentlicht werden. Es ergab sich, dass die die Struktur aufbauenden Tetraeder, welche beim Tridymit bekanntlich spiegelbildlich angeordnet sind, beim Kalsilit beträchtlich gegeneinander verdreht sind, wodurch die das Tridymit-Gitter durchziehenden Kanäle in Richtung der  $c$ -Achse verschwinden. Es bleiben aber genügend grosse Hohlräume übrig, in denen die  $\text{K}^+$  untergebracht sind. Danach hat der Kalsilit ein Gitter, welches man meines Erachtens nicht mehr als tridymitähnlich bezeichnen darf, aber welches durch eine bestimmte Parameteränderung vom Tridymitgitter abgeleitet werden kann. Der Kaliophililit stellt dann eine Überstruktur vom Gitter des Kalsilits dar, wobei die  $a$ -Identitätsperiode sechsmal so gross ist. Die Struktur des Nephelins dürfte wahrscheinlich grosse Verwandtschaft zu der des Kalsilits besitzen, nämlich eine Überstruktur mit zweifacher  $a$ -Periode eines ähnlichen Gitters sein.

#### Vergleich einiger physikalischer Daten des Eukryptits und des Hochquarzes

Da der Eukryptit dieselbe Kristallstruktur wie der Hochquarz hat, erscheint es lohnend, einige physikalische Daten dieser beiden strukturell gleichartigen, chemisch aber gewisse Unterschiede zeigenden Substanzen zu vergleichen.

Tabelle 3. Vergleich der Dichte und optischen Daten

	Eukryptit $\text{LiAlSiO}_4$	Hochquarz $\text{SiO}_2$
$c$	$2 \times 5,625 \text{ \AA}$	5,446 $\text{\AA}$
$a$	5,270	4,989
$c/a$	$2 \times 1,067$	1,092
$\epsilon$	1,5195	1,5404
$\omega$	1,524	1,5328
$\epsilon - \omega$	-0,004	+0,008
spez. Gew.	2,352 (15°)	2,518 (600°)
spez. Drehvermögen $\alpha$ pro. mm.	10,5°	24,3°

Infolge des Einbaues von Al in Si-Positionen muss bei Eukryptit gegenüber Quarz eine geringe Aufweitung des Gitters erfolgen; diese beträgt in Richtung der  $c$ -Achse 3,3% und in Richtung der  $a$ -Achse 5,6%. Die ungleichförmige Aufweitung dürfte darauf zurückzuführen sein, dass anstelle des fast regulären Tetraeders beim Hochquarz hier ein etwas verzerrtes Tetraeder vorhanden ist. Bei dem fast gleichen Molekulargewicht ( $2 \times 63$  bzw. 60) äussert sich die Aufweitung in der geringeren Dichte des Eukryptits.

Die Geschwindigkeiten der Lichtwellennormalen in dem weniger dichten Eukryptit ist grösser; es sind also  $\epsilon$  und  $\omega$  als reziproke Werte der Wellennormalengeschwindigkeiten kleiner als beim Hochquarz. Die Brechzahlen nehmen aber nicht in demselben Verhältnis ab, wie die Zellendimensionen zunehmen, sondern  $\epsilon$  ist stärker verringert als  $\omega$  (siehe Tabelle 3). Das kann folgendermassen erklärt werden: Durch die gegenüber Quarz zusätzliche Anordnung der  $\text{Li}^+$  in den mit  $\text{Al}^{3+}$  besetzten Ebenen parallel (000 $l$ ) (vgl. Fig. 3) entsteht im Eukryptit sozusagen eine geringe 'Tendenz zu einer Schichtstruktur', d.h. zu einer Struktur, bei der in diesem Falle  $\epsilon < \omega$  ist. Es wird demnach bei der Verringerung der Brechzahlen gegenüber Hochquarz  $\epsilon$  stärker erniedrigt als  $\omega$ . Beim Hochquarz ist  $\epsilon > \omega$ ; da nun der Unterschied zwischen  $\epsilon$  und  $\omega$  sehr gering ist, wird durch jene ungleichmässige Abnahme der Brechzahlen beim Eukryptit sogar  $\epsilon < \omega$ . Das bedeutet, dass der Sinn der optischen Doppelbrechung, der beim Quarz positiv ist, beim Eukryptit negativ geworden ist.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass man aus der Struktur des Eukryptits auf das Vorhandensein von Piezoelektrizität schliessen muss.

#### Zusammenfassung

1. Das als Mineral unter dem Namen Eukryptit vorkommende  $\text{LiAlSiO}_4$  wurde synthetisch in ein bis fünf Millimeter grossen, klaren hexagonalen Bipyramiden hergestellt. Die Kristalle haben geringe Lichtbrechung und geringe negative Doppelbrechung und zeigen ein starkes optisches Drehvermögen (Tabelle 3).

2. Die Kristallstruktur des Eukryptits wurde mit Laue-, Drehkristall-, Weissenberg- und Pulveraufnahmen ermittelt. Es ergab sich:

$$a = 5,27 \text{ \AA}, \quad c = 11,25 \text{ \AA}, \quad c/a = 2,134 = 2 \times 1,067.$$

3 Moleküle  $\text{LiAlSiO}_4$  befinden sich in der Elementarzelle.

Röntgengichte:  $\rho_x = 2,305 \text{ g.cm.}^{-3}$ .

Raumgruppe: das enantiomorphe Paar  $C6_22-D_6^4$  und  $C6_42-D_6^5$ .

Aus der Intensitätsrechnung ergeben sich die auf Seite 30 angeführten Punktlagen mit dem freien Parameter  $x = 0,195$ .

Eukryptit stellt eine Überstruktur vom Typ des Hochquarzgitters mit verdoppelter  $c$ -Periode dar. Die  $\text{Li}^+$  Ionen sitzen in den 'Hohlspiralen' des Gitters.

3. Die Beziehungen zwischen Eukryptit einerseits und  $\text{NaAlSiO}_4$  und  $\text{KAlSiO}_4$  andererseits werden erörtert.

4. Die Licht- und Doppelbrechung vom Eukryptit werden mit denen vom Hochquarz verglichen und die Unterschiede verständlich gemacht.

Herrn Professor Dr Carl W. Correns möchte ich für das stete Interesse, welches er den Untersuchungen

entgegengebracht hat, herzlich danken. Er legte der Akademie der Wissenschaften in Göttingen in der Sitzung vom 14 Februar 1947 eine kurze Mitteilung über die hier veröffentlichte Arbeit vor (Winkler, 1947 b).

#### Schrifttum

BANNISTER, F. A. (1931). *Miner. Mag.* **22**, 569.  
 BANNISTER, F. A. (1942). *Miner. Mag.* **26**, 218.  
 BRAGG, W. & GIBBS, R. E. (1925). *Proc. Roy. Soc. A*, **109**, 405.

BRUSH, G. J. & DANA, E. S. (1881). *Z. Krystallogr.* **5**, 191.  
 HAUTEFEUILLE, P. & FERREY, A. (1890). *Bull. Soc. min.* **13**, 145.  
 HUTTENLOCHER, H. F. (1935). *Z. Krystallogr.* **90**, 508.  
 MACHATSCHKI, F. (1936). *Z. Krystallogr.* **94**, 222.  
 PUSCHIN & BASKOW (1913). *Z. anorg. Chem.* **81**, 347.  
 SCHIEBOLD, E. (1930). *Naturwissenschaften*, **31**, 705.  
 WEYBERG, S. (1905). *Zbl. Min. Geol. Paläont.* p. 646.  
 WYCKOFF, W. G. (1926). *Z. Krystallogr.* **63**, 507.  
 WINKLER, H. G. F. (1947 a). *Amer. Min.* **32**, 131.  
 WINKLER, H. G. F. (1947 b). *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Klasse.*

*Acta Cryst.* (1948). **1**, 34

## The Crystal Structure of Octamethylspiro [5·5] Pentasiloxane: Rotation about the Ionic Silicon-Oxygen Bond

BY WALTER L. ROTH AND DAVID HARKER

*Research Laboratories, General Electric Company, Schenectady, N. Y., U.S.A.*

(Received 29 October 1947)

The crystal structure of octamethylspiro [5·5] pentasiloxane is reported. The Si-O distance is  $1.64 \pm 0.03$  Å. and the Si-CH<sub>3</sub> distance  $1.88 \pm 0.03$  Å. The (SiO)<sub>3</sub> ring is planar and the shape is determined by the tetrahedral silicon angles. Evidence is presented for the libration of methyl groups about siloxy bonds, and this is interpreted in terms of the ionic character of the Si-O bond. It is suggested that free rotation of CH<sub>3</sub> groups about siloxy bonds in the linear polymers is responsible for the small intermolecular forces characteristic of these compounds.

#### Introduction

Recent years have seen the development of the siloxanes, a new class of compounds with properties overlapping the organic and inorganic fields. The siloxanes may be considered organic compounds in which the carbon skeleton has been replaced by a -Si-O-Si-O-Si- skeleton. Dependent on the molecular weight, the presence of straight chain or ring structures, the type of substituents, and the number of cross linkages, the siloxanes range from gaseous compounds to solid high molecular polymers, including oils, resins, waxes and rubbers (Rochow, 1947).

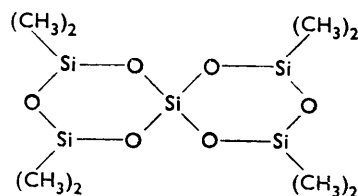
The interpretation of siloxane chemistry in terms of carbon chemistry has met with considerable success in the synthetic fields, but the physical properties often appear anomalous. The major point of difference is summarized in the frequent statement that cohesive or van der Waals forces are reduced by the presence of siloxy (SiO) groups (Wilcock, 1946; Hunter, Warrick, Hyde & Currie, 1946).

In order better to understand these phenomena, it appeared desirable to determine the crystal structure of one of the siloxanes with the belief that a knowledge of the molecular structure and packing geometry would clarify the nature of the intermolecular interactions. There is presented here the result of an investigation of

the crystal structure of octamethylspiro [5·5] pentasiloxane, hereinafter referred to as spiro-siloxane.

#### Experimental

Approximately 0.5 g. of spiro-siloxane was available from the preparation of Scott (1946). Ultimate analysis and the method of synthesis indicated the molecular formula:



The spiro-siloxane had been recrystallized from toluene as needle-like crystals about 1 mm. long and 0.1 mm. diameter.

Considerable difficulty was encountered in mounting the crystals for the X-ray work. The spiro-siloxane sublimes at an appreciable rate at room temperature and is soluble in organic solvents and waxes. Limited success was attained by sealing the crystals in thin-walled Pyrex glass capillaries, but sublimation and recrystallization in other parts of the capillary occurred, and the