

Die Kristallstruktur von Petalit, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$

VON ANNA ZEMANN-HEDLIK UND J. ZEMANN

Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität Göttingen, Deutschland

(Eingegangen am 2. Mai 1955)

Petalite is monoclinic, space group $P2_1/a$. The unit cell has $a = 11.76$, $b = 5.14$, $c = 7.62$ Å, $\beta = 112.4^\circ$, and contains 2 $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$. The structure has been solved from Patterson projections along [100], [010] and [001], and has been refined by successive Fourier projections. Si as well as Al are surrounded by oxygen tetrahedra which are joined by corners. The coordination polyhedron of Li is a distorted oxygen tetrahedron.

Einleitung

Für Petalit werden in der Literatur zwei verschiedene Raumgruppen angegeben. Gossner & Mussgnug (1930) fanden für einen Kristall von Elba $a = 11.79$, $b = 5.14$, $c = 15.20$ Å, $\beta = 112^\circ 44'$ (umgerechnet auf metr. Å); Raumgruppe $C2/c$; Zellinhalt 4 $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$. Tavora (1952) bestätigte für Material von Brasilien die Ausmasse der Elementarzelle, fand als Raumgruppe aber $P2_1/n$. Nach der chemischen Zusammensetzung des Minerals ist von vornherein zu erwarten, dass es entweder Glimmer-ähnlich, also mit Si_2O_5 -Schichten und dazwischen gelagertem Al und Li, aufgebaut ist, oder eine Gerüststruktur besitzt. Von den Verfassern (Zemann-Hedlik & Zemann, 1954) wurde die Projektion der Struktur parallel [010] im Prinzip geklärt.

Experimentelles

Untersucht wurden klare Kristalle von Elba und grobspätiges Material von Varuträsk. Zur Bestimmung von Gitterkonstanten und Raumgruppe dienten Equi-Inclination-Weissenbergaufnahmen um [010] und Precession-Aufnahmen um [100], [010], [001] und andere Zonenrichtungen. Die Intensitäten wurden zunächst nach der im Institut von Prof. Buerger (Massachusetts Institute of Technology) üblichen Modifikation der Dawton-Methode bestimmt und zwar für die $h0l$ -Reflexe aus einer Weissenbergaufnahme eines kleinen, klaren Kristallsplitters (gefilterte Cu-Strahlung, Absorption vernachlässigt), für die $hk0$ - und $0kl$ -Reflexe aus Precession-Aufnahmen (gefilterte Mo-Strahlung, $\mu = 30^\circ$, Absorption vernachlässigt). Die daraus durch Berücksichtigung des Lorentz-Polarisationsfaktors gewonnenen relativen F_o^2 und F_o dienten für die ersten Patterson- und Fourierprojektionen. Die Lorentz-Polarisationsfaktoren und die $(\sin \theta/\lambda)$ -Werte für die einzelnen Reflexe wurden graphisch ermittelt.

In den späteren Stadien der Strukturbestimmung wurden die $h0l$ - und $0kl$ -Daten aus Precession-Aufnahmen mit Ag-Strahlung (Pd-Folie, $\mu = 30^\circ$) ergänzt und teilweise modifiziert. Es wurden Serien von Aufnahmen mit Belichtungszeiten wie 1:2:4:8:16 an einer konstant betriebenen Röhre gemacht und zu-

sammen entwickelt; die Intensitäten wurden dann durch visuellen Vergleich bestimmt. Zu diesen Aufnahmen wurden Plättchen von einigen Zehntel Millimeter Dicke verwendet, die jeweils senkrecht zur Precession-Achse geschnitten waren. Dabei ist die Absorption für alle Punkte des Röntgendiagramms gleich und beeinflusst relative Intensitäten nicht.

In dieser Arbeit sind durchwegs nur die endgültigen Intensitäten in den Projektionen und in Tabelle 2 verwendet. Die Projektionen um [100] und [010] berücksichtigen nach Aufnahmetechnik und verwendeter Strahlung einen Bereich von $\sin \theta/\lambda$ bis 0.89 Å⁻¹, die Projektion um [001] einen Bereich bis 0.70 Å⁻¹. Für das Raster der Patterson- und Fouriersynthesen wurden die jeweiligen Kantenlängen in 60 Teile geteilt.

Gitterkonstanten und Raumgruppe

Equi-Inclination-Weissenbergaufnahmen eines unverzwilligten Splitters eines Kristalls von Elba (0., 1., 2. und 3. Schichtlinie, Cu-Strahlung) zeigten ebenso wie zahlreiche Precessionaufnahmen, dass die c -Konstante von Gossner & Mussgnug (1930) und Tavora (1952) zu halbieren ist. Folgende Gitterkonstanten wurden gefunden:

$$a = 11.76, b = 5.14, c = 7.62 \text{ \AA} (\pm 0.5\%), \beta = 112.4^\circ.$$

Mit einem Zellinhalt von 2 $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ errechnet man die röntgenographische Dichte zu $\rho_{\text{röntg.}} = 2.37$ g.cm.⁻³, in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten $\rho_{\text{exp.}} = 2.37\text{--}2.40$ g.cm.⁻³ für Material von Elba (*Hintze's Handbuch*, 1897).

Man beobachtet folgende Auslöschungsregeln: vorhanden sind

hkl , alle Ordnungen;
 $hk0$, alle Ordnungen; $h0l$, nur mit $h = 2n$; $0kl$, nur mit $k = 2n$ (auf manchen Aufnahmen auch einige extrem schwache Reflexe mit $k = 2n + 1$);
 $h00$, nur mit $h = 2n$; $0k0$, nur mit $k = 2n$; $00l$, alle Ordnungen.

Wahrscheinlichste Raumgruppe ist somit $P2_1/a$. Es erwies sich jedoch im Verlauf der Strukturunter-

suchung, dass die Auslöschungsregel: $0k0$ nur mit $k = 2n$ nicht Raumgruppen-bedingt ist und die tatsächliche Raumgruppe $P2/a$ ist. Anzeichen für triklinen Symmetrie wurden nie beobachtet. Eine Prüfung auf Piezoelektrizität verlief negativ.

Die Röntgendiagramme haben pseudorhombische Symmetrie, wie auch schon Gossner & Mussgnug (1930) und Tavora (1952) angegeben haben. Die Äquatoraufnahmen um $[010]$ sind nach Reflexlage und Intensitätsverteilung fast rein rhombisch und lassen sich mit sehr guter Näherung auf eine zentrierte orthorhombische Zelle mit $a' = 5.88 \text{ \AA}$ ($= a/2$) und $c' = 14.05 \text{ \AA}$ ($= 2c \sin \beta$) beziehen. In Fig. 1 ist der

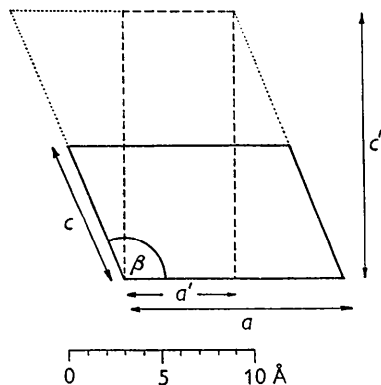


Fig. 1. Zusammenhang zwischen wahrer Zelle (voll ausgezogen), Zelle der früheren Autoren (punktiert) und pseudorhombischer Zellprojektion nach $[010]$ (gestrichelt).

Zusammenhang zwischen wahrer Zelle, pseudorhombischer Zelle und Zelle nach Gossner & Mussgnug (1930) und Tavora (1952) dargestellt. Schichtlinien-aufnahmen um $[010]$ zeigen jedoch deutlich die wahre Elementarzelle.

Der Grund, warum die früheren Autoren eine verdoppelte c -Konstante fanden, kann z.T. darin liegen, dass die Zonen $[001]$ und $[102]$ verwechselt wurden. Bei Tavora (1952) liegt er jedoch sicher nicht darin, sondern anscheinend in dem Umstand, dass die Aufnahmen nicht—wie angenommen—von einem Einkristall gemacht wurden, sondern von einem Zwilling nach (001) . Solche Zwillinge sind nach unseren Erfahrungen häufig und täuschen bei ungleicher Größe der verzwilligten Bereiche durch die spezielle Metrik einen einfachen monoklinen Kristall mit verdoppelter c -Konstante vor. Auf Weissenbergaufnahmen (Cu-Strahlung) um $[010]$ lässt sich jedoch im Bereich grosser Glanzwinkel der Zwillingsbau solcher nur scheinbar einfacher Individuen deutlich erkennen.

Strukturbestimmung

In Fig. 2 sind die Pattersonprojektionen nach den drei Hauptzonen wiedergegeben. Zu ihrer Deutung wurde neben der Berücksichtigung der ungefähren Höhen der Maxima vorausgesetzt, dass die Si tetraedrisch von 4 O mit einem Si-O-Abstand von unge-

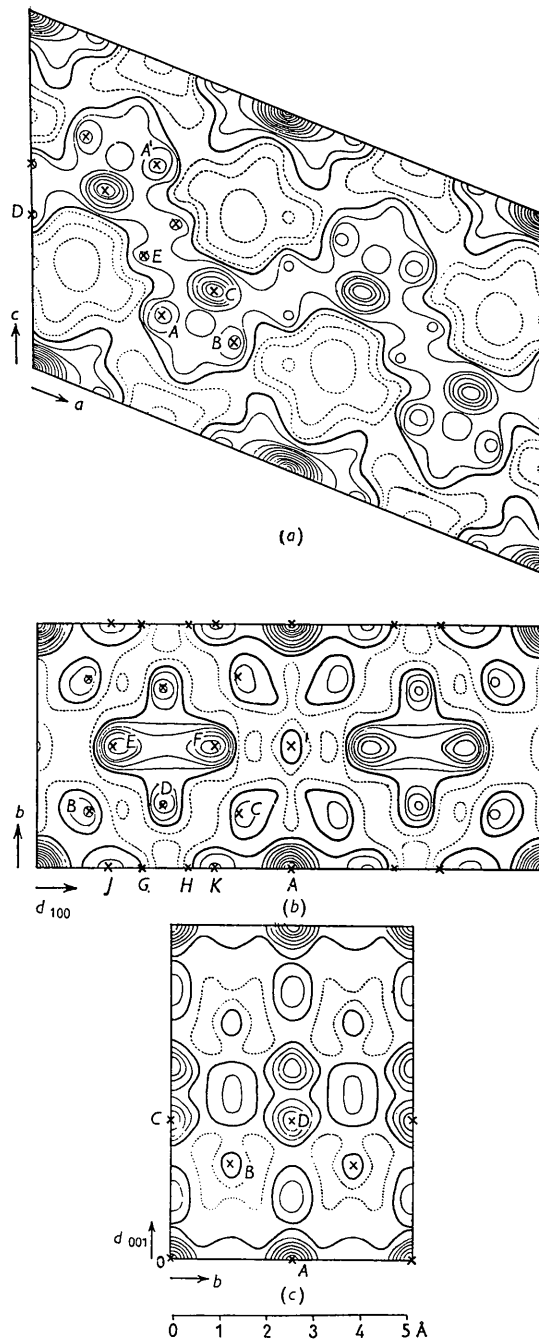


Fig. 2. Relative Pattersonprojektionen nach (a) $[010]$, (b) $[001]$ und (c) $[100]$. Der Konvergenzfaktor für die $(F_o)^2$ bei den Projektionen um $[010]$ und $[100]$ beträgt $\exp[-1.5 \times (\sin \theta/\lambda)^2]$, bei der Projektion um $[001]$ jedoch $\exp[-2.0 \times (\sin \theta/\lambda)^2]$.

fähr 1.60 \AA umgeben sein müssen (Smith, 1954); bei statistischer Si-Al-Besetzung kann dieser Abstand maximal auf etwa 1.75 \AA steigen.

In der wahrscheinlichsten Raumgruppe, $P2_1/a$, müssen die 2 Al auf einer der gleichwertigen zweizähligen Punktlagen (a), (b), (c) oder (d) [Punktsymmetrie $\bar{1}$]

liegen, also z.B. willkürlich auf $(a) (0, 0, 0) + (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. Die stärksten Maxima auf der Pattersonprojektion um $[010]$ konnten ferner nur so gedeutet werden, dass \overline{OA} und \overline{OB} Al-Si-Vektoren entsprechen (die Maxima zählen wegen ihrer speziellen Lage vielfach!). Die Maxima bei C, D und E erklären sich dann zwanglos als multiple Si-Si-Maxima. Da in $P2_1/a$ in $(\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2})$ eine 2_1 verläuft, müssen die Si-Atome die den Maxima bei A und A' entsprechen um $\frac{1}{2}$ verschiedene y -Parameter haben. Ihr Abstand im Raum wird folglich $4 \cdot 0 \text{ \AA}$, was für eine Si-O-Si-Bindung beträchtlich zu lang ist. Damit wird es unmöglich, die SiO_4 -Tetraeder zu Si_2O_5 -Schichten zu verknüpfen.

Da alle $0kl$ -Reflexe nur mit $k = 2n$ auftreten, was keine Raumgruppen-bedingte Auslöschung sein kann, so schien es durchaus möglich, dass auch die Auslöschungsregel: $0k0$ nur mit $k = 2n$ bloss zufällig ist. Die Raumgruppe wird damit $P2/a$. In ihr konnte durch folgende Kationenbesetzung der Ausgangspunkt zur Lösung der Struktur gefunden werden (Si und Al werden zunächst nicht unterschieden und gemeinsam als Kation K bezeichnet):

- 2 K auf $2(e)$: $(\frac{1}{2}, y, 0)$ mit $y = 0.75$;
- 4 K(1) auf $4(g)$: (x, y, z) mit $x=0.00, y=0.50, z=0.29$;
- 4 K(2) auf $4(g)$: (x, y, z) mit $x=0.15, y=0.00, z=0.29$.

Um die K(1) und K(2) haben wir wegen der Formel jedenfalls tetraedrische Koordination; um die K auf $2(e)$ [Punktsymmetrie: 2] kann die Koordination tetraedrisch, aber auch z.B. oktaedrisch sein. Mit obigen Koordinaten fallen auf der Pattersonprojektion nach $[010]$ die K-K-Maxima nach A, B, C, D und E ; in der Projektion nach $[100]$ fallen sie nach O, A, B, C und D ; in der Projektion nach $[001]$ fallen sie nach A, B, C, D, E, F, G, H und I .

Nur die beiden Punkte G und H fallen nicht auf hohe Maxima. Die schliesslich gefundene Struktur zeigt jedoch, dass die Maxima J und K auf der Projektion nach $[001]$ durch so zahlreiche K-O-Vektoren verursacht sind, dass daneben die K-K-Maxima bei G und H nicht hervortreten.

Da die beiden K(1) auf $(0.00, 0.50, 0.29)$ und $(0.00, 0.50, 0.71)$ einen Abstand von 3.2 \AA haben, was einer Si-O-Si-Bindung entspricht, müssen 2 O auf $2(b)$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ liegen. Die beiden K(2) auf $(0.15, 0.00, 0.29)$ und $(0.35, 0.00, 0.71)$ haben ebenfalls einen Abstand von 3.2 \AA , folglich kommen 2 weitere O auf

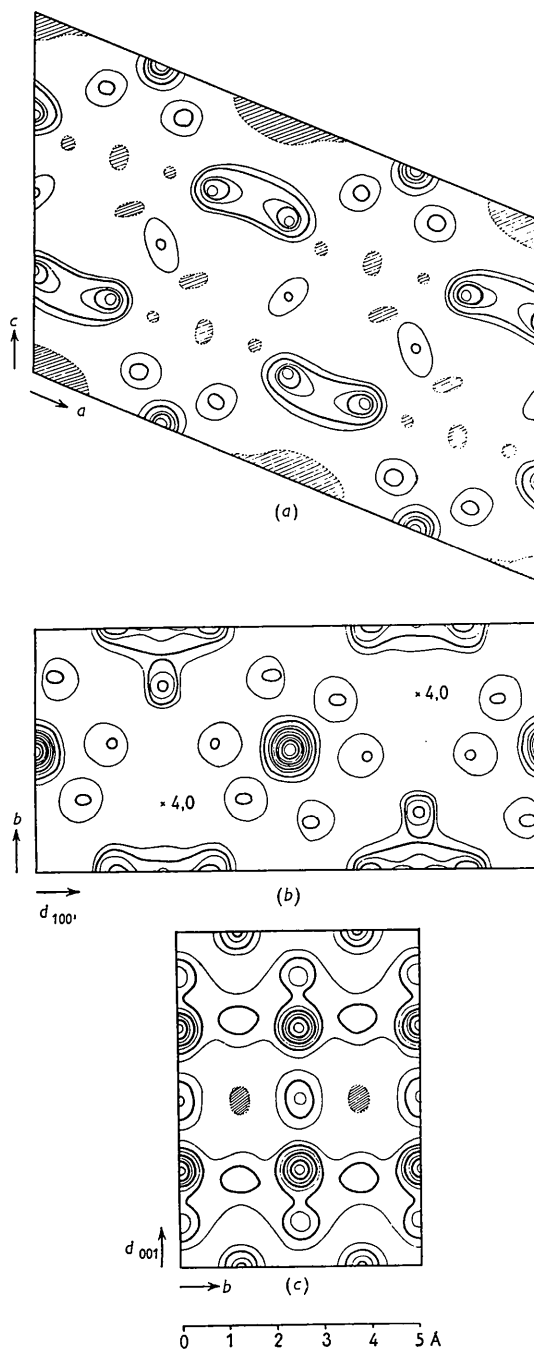


Fig. 3. Absolute Fourierprojektionen nach (a) $[010]$, (b) $[001]$ und (c) $[100]$. F_{000} theoretisch eingeführt, Höhenschichtlinien von 5 zu 5 $e \cdot \text{\AA}^{-2}$. Gebiete scheinbar negativer Elektronendichte schraffiert. Der Konvergenzfaktor für die F_0 bei den Projektionen um $[010]$ und $[100]$ beträgt $\exp[-3.0 (\sin \theta / \lambda)^2]$, bei der Projektion um $[001]$ jedoch $\exp[-4.0 (\sin \theta / \lambda)^2]$.

$2(f)$ $(\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2})$ mit $y \sim 0.00$. Weitere Sauerstofflagen gewinnt man aus dem Abstand K(1)-K(2) von $(0.00, 0.50, 0.29)$ nach $(0.15, 0.00, 0.29)$ und $(0.15, 1.00, 0.29)$; er beträgt 3.1 \AA , also wieder etwa eine Si-O-Si-Bindung. Damit kommen je 4 O auf zweimal

Tabelle 1. Parameter

Atomart	Punktlage	x	y	z
2 Al	2(e)	$\frac{1}{2}$	0.760	0
2 Li	2(e)	$\frac{1}{2}$	0.280	0
4 Si(1)	4(g)	0.000	0.500	0.290
4 Si(2)	4(g)	0.146	0.000	0.290
2 O(1)	2(b)	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
2 O(2)	2(f)	$\frac{1}{2}$	0.980	$\frac{1}{2}$
4 O(3)	4(g)	0.095	0.294	0.263
4 O(4)	4(g)	0.359	0.530	0.135
4 O(5)	4(g)	0.037	0.800	0.263
4 O(6)	4(g)	0.209	0.970	0.135

Tabelle 2. Vergleich zwischen F_c und F_o .

hkl	F_c	F_o	hkl	F_c	F_o	hkl	F_c	F_o
200	+ 6·2	7·2	830	- 8·6	12·6	604	+ 6·8	8·6
400	+18·3	16·3	930	- 6·0	11·6	605	-15·1	19·0
600	+17·4	15·4	10,3,0	-11·9	14·4	606	- 3·0	3·4
800	+32·8	32·3	11,3,0	+ 3·1	3·6	607	+11·9	15·3
10,0,0	- 4·6	7·0	12,3,0	- 5·9	8·1	608	- 6·1	4·6
12,0,0	+11·5	14·0	13,3,0	- 2·8	6·4	609	-13·5	15·2
14,0,0	+10·8	14·9				6,0,10	+ 0·4	0
16,0,0	+ 1·6	0	140	- 4·3	9·3			
18,0,0	- 3·6	0	240	+ 1·6	0	801	- 5·1	5·3
			340	- 9·7	12·2	802	+ 9·3	10·0
010	+ 1·2	0	440	+ 9·7	11·0	803	+20·4	27·4
020	+38·8	41·0	540	- 1·6	0	804	+ 6·2	4·6
030	- 1·6	0	640	+13·5	15·0	805	-14·5	16·2
040	+48·6	48·8	740	+ 1·2	0	806	+ 7·3	9·5
050	+ 0·6	0	840	+21·2	22·2	807	+ 6·4	9·3
060	+18·8	17·2	940	- 4·4	8·2	808	+ 0·1	0
070	- 0·8	0	10,4,0	- 2·9	4·1	809	+ 1·1	3·8
080	+10·4	7·6	11,4,0	+ 0·7	0			
090	- 0·6	0	12,4,0	+ 9·4	13·6	10,0,1	- 7·0	6·0
						10,0,2	- 5·4	3·1
001	+ 6·2	4·8	150	+ 9·9	11·3	10,0,3	- 2·8	0
002	-40·0	45·2	250	-16·1	15·6	10,0,4	- 3·4	0
003	+12·8	10·8	350	- 6·1	11·4	10,0,5	- 4·2	0
004	+33·2	31·4	450	-10·4	12·9	10,0,6	- 2·8	0
005	-34·4	34·6	550	+ 2·5	4·1	10,0,7	- 1·3	0
006	+ 3·0	0	650	- 3·5	0	10,0,8	- 2·0	0
007	+32·4	36·6	750	- 2·9	9·2			
008	+10·4	9·0	850	- 6·4	9·7	12,0,1	+ 0·6	0
009	-11·9	12·6	950	+ 4·2	0	12,0,2	- 5·7	9·3
0,0,10	+ 8·8	11·8	10,5,0	-15·1	22·2	12,0,3	- 1·1	0
0,0,11	+ 3·0	0				12,0,4	+16·0	17·8
0,0,12	- 4·2	6·2	160	+ 5·7	0	12,0,5	- 1·9	0
			260	+ 7·0	12·6	12,0,6	+ 1·2	0
110	+ 8·6	8·9	360	- 1·4	0			
210	-44·9	48·6	460	- 0·2	0	14,0,1	- 5·9	0
310	-12·7	11·8	560	+ 8·0	12·1	14,0,2	- 8·2	13·5
410	-14·4	13·0	660	+16·6	16·6	14,0,3	+ 2·9	0
510	+12·5	13·6	760	- 1·3	0	14,0,4	- 5·6	0
610	-14·4	13·2	860	+ 8·8	9·4	14,0,5	-11·3	15·2
710	+ 5·4	4·8						
810	-13·1	16·5	170	+ 2·2	0	16,0,1	- 1·3	0
910	+11·4	14·6	270	-10·7	12·6	16,0,2	+ 7·6	4·6
10,1,0	-20·1	27·9	370	+ 0·9	0	16,0,3	+ 2·2	0
11,1,0	- 2·6	0	470	-15·5	16·2			
12,1,0	-11·4	13·2				18,0,1	+ 4·8	0
13,1,0	- 0·2	0	201	-56·0	66·6			
14,1,0	- 3·5	6·0	202	-17·0	19·9	20 $\bar{1}$	+ 6·2	7·2
15,1,0	- 3·6	6·0	203	+32·2	33·7	20 $\bar{2}$	-56·0	66·6
			204	- 5·1	3·8	20 $\bar{3}$	-17·0	19·9
120	+ 8·8	8·1	205	-27·6	28·4	20 $\bar{4}$	+32·2	33·7
220	+ 2·6	0	206	- 1·0	0	20 $\bar{5}$	- 5·1	3·8
320	+ 1·3	0	207	+ 1·8	0	20 $\bar{6}$	-27·6	28·4
420	- 1·0	0	208	-14·1	16·1	20 $\bar{7}$	- 1·0	0
520	+ 9·9	13·8	209	- 6·4	6·7	20 $\bar{8}$	+ 1·8	0
620	+39·9	53·7	2,0,10	+ 5·3	6·3	20 $\bar{9}$	-14·1	16·1
720	- 0·7	0	2,0,11	+ 0·8	0	2,0, $\bar{10}$	- 6·4	6·7
820	+17·0	18·1				2,0, $\bar{11}$	+ 5·3	6·3
920	- 0·5	0	401	- 3·8	5·7	2,0, $\bar{12}$	+ 0·8	0
10,2,0	+ 4·7	9·2	402	+17·3	19·6			
11,2,0	+ 1·9	0	403	+ 9·2	12·7	40 $\bar{1}$	- 2·4	2·7
12,2,0	+ 3·8	9·3	404	+18·0	19·6	40 $\bar{2}$	+18·3	16·3
13,2,0	+ 2·4	5·3	405	- 3·5	4·4	40 $\bar{3}$	- 3·8	4·1
14,2,0	+22·9	31·9	406	+ 3·2	0	40 $\bar{4}$	+17·3	19·6
			407	+ 5·0	4·6	40 $\bar{5}$	+ 9·2	12·7
130	+ 3·9	0	408	+ 6·1	6·7	40 $\bar{6}$	+18·0	19·6
230	-32·6	30·4	409	- 3·2	0	40 $\bar{7}$	- 3·5	4·4
330	+ 5·5	4·9	4,0,10	+ 6·4	6·2	40 $\bar{8}$	+ 3·2	0
430	-26·0	28·0				40 $\bar{9}$	+ 5·0	4·6
530	- 8·6	9·0	601	-18·5	15·2	4,0, $\bar{10}$	+ 6·1	6·7
630	-13·9	13·0	602	-39·6	44·2	4,0, $\bar{11}$	- 3·2	0
730	- 1·0	0	603	- 3·0	4·1	4,0, $\bar{12}$	+ 6·4	6·2

Tabelle 2 (Fortsetzung)

hkl	F_c	F_o	hkl	F_c	F_o	hkl	F_c	F_o
60 $\bar{1}$	- 7.8	5.7	14,0, $\bar{8}$	- 5.9	0	031	+ 2.2	0
60 $\bar{2}$	- 7.8	5.7	14,0, $\bar{9}$	- 8.2	13.5	032	+ 2.1	0
60 $\bar{3}$	+ 17.4	15.4	14,0, $\bar{10}$	+ 2.9	0	033	0.0	0
60 $\bar{4}$	- 18.5	15.2	14,0, $\bar{11}$	- 5.6	0	034	- 1.0	0
60 $\bar{5}$	- 39.6	44.2	14,0, $\bar{12}$	- 11.3	15.2	035	- 0.3	0
60 $\bar{6}$	- 3.0	4.1				036	- 0.3	0
60 $\bar{7}$	+ 6.8	8.6	16,0, $\bar{1}$	+ 1.1	0	037	+ 0.2	0
60 $\bar{8}$	- 15.1	19.0	16,0, $\bar{2}$	+ 5.8	0	038	- 0.5	0
60 $\bar{9}$	- 3.0	4.9	16,0, $\bar{3}$	+ 1.2	0	039	- 0.1	0
6,0, $\bar{10}$	+ 11.9	15.3	16,0, $\bar{4}$	+ 6.4	4.9	0,3,10	- 0.1	0
6,0, $\bar{11}$	- 6.1	4.6	16,0, $\bar{5}$	+ 1.2	0	0,3,11	- 0.3	0
6,0, $\bar{12}$	- 13.5	15.2	16,0, $\bar{6}$	+ 5.8	0			
6,0, $\bar{13}$	+ 0.4	0	16,0, $\bar{7}$	+ 1.1	0	041	+ 0.5	0
			16,0, $\bar{8}$	+ 1.6	0	042	- 16.0	15.6
80 $\bar{1}$	+ 1.2	0	16,0, $\bar{9}$	- 1.3	0	043	+ 13.1	14.6
80 $\bar{2}$	- 17.6	15.4	16,0, $\bar{10}$	+ 7.6	4.6	044	+ 17.9	16.8
80 $\bar{3}$	+ 1.2	0	16,0, $\bar{11}$	+ 2.2	0	045	- 19.5	18.9
80 $\bar{4}$	+ 32.8	32.3				046	+ 5.4	4.6
80 $\bar{5}$	- 5.1	5.3	18,0, $\bar{1}$	- 12.6	14.2	047	+ 19.3	21.1
80 $\bar{6}$	+ 9.3	10.0	18,0, $\bar{2}$	- 0.8	0	048	+ 3.7	0
80 $\bar{7}$	+ 20.4	27.4	18,0, $\bar{3}$	+ 6.4	4.9	049	- 7.5	6.7
80 $\bar{8}$	+ 6.2	4.6	18,0, $\bar{4}$	- 6.3	6.9	0,4,10	+ 8.0	9.2
80 $\bar{9}$	- 14.5	16.2	18,0, $\bar{5}$	- 6.3	6.9	0,4,11	+ 1.3	0
8,0, $\bar{10}$	+ 7.3	9.5	18,0, $\bar{6}$	+ 6.4	4.9			
8,0, $\bar{11}$	+ 6.4	9.3	18,0, $\bar{7}$	- 0.8	0	051	+ 0.3	0
8,0, $\bar{12}$	+ 0.1	0	18,0, $\bar{8}$	- 12.6	14.2	052	+ 0.3	0
8,0, $\bar{13}$	+ 1.1	3.8	18,0, $\bar{9}$	- 3.6	0	053	+ 1.0	0
			18,0, $\bar{10}$	+ 4.8	0	054	+ 1.6	0
10,0, $\bar{1}$	- 4.9	7.8				055	+ 0.9	0
10,0, $\bar{2}$	- 8.1	9.5	20,0, $\bar{2}$	+ 1.2	0	056	+ 0.3	0
10,0, $\bar{3}$	- 8.1	9.5	20,0, $\bar{3}$	+ 9.9	14.2	057	+ 0.6	0
10,0, $\bar{4}$	- 4.9	7.8	20,0, $\bar{4}$	+ 3.3	0	058	+ 0.3	0
10,0, $\bar{5}$	- 4.6	7.0	20,0, $\bar{5}$	- 14.1	15.1	059	+ 0.5	0
10,0, $\bar{6}$	- 7.0	6.0	20,0, $\bar{6}$	+ 3.3	0	0,5,10	+ 0.2	0
10,0, $\bar{7}$	- 5.4	3.1	20,0, $\bar{7}$	+ 9.9	14.2			
10,0, $\bar{8}$	- 2.8	0	20,0, $\bar{8}$	+ 1.2	0	061	- 8.6	6.5
10,0, $\bar{9}$	- 3.4	0				062	- 16.6	18.7
10,0, $\bar{10}$	- 4.2	0	011	+ 0.2	0	063	+ 2.9	0
10,0, $\bar{11}$	- 2.8	0	012	+ 1.0	0	064	+ 5.4	0
10,0, $\bar{12}$	- 1.3	0	013	+ 0.4	0	065	- 17.9	17.7
10,0, $\bar{13}$	- 2.0	0	014	+ 0.6	0	066	- 1.2	0
			015	0.0	0	067	+ 7.9	6.5
12,0, $\bar{1}$	- 8.5	10.5	016	+ 1.1	0	068	- 1.9	0
12,0, $\bar{2}$	+ 8.8	10.5	017	+ 0.2	0	069	- 8.9	8.4
12,0, $\bar{3}$	+ 19.3	23.3	018	+ 0.2	0			
12,0, $\bar{4}$	+ 8.8	10.5	019	- 1.0	0	071	+ 0.7	0
12,0, $\bar{5}$	- 8.5	10.5	0,1,10	0.0	0	072	- 0.4	0
12,0, $\bar{6}$	+ 11.5	14.0	0,1,11	+ 0.2	0	073	+ 0.8	0
12,0, $\bar{7}$	+ 0.6	0	0,1,12	+ 0.1	0	074	+ 0.1	0
12,0, $\bar{8}$	- 5.7	9.3				075	+ 0.5	0
12,0, $\bar{9}$	- 1.1	0	021	- 14.8	15.9	076	- 0.3	0
12,0, $\bar{10}$	+ 16.0	17.8	022	- 18.7	19.7	077	+ 1.7	0
12,0, $\bar{11}$	- 1.9	0	023	- 6.8	8.9			
12,0, $\bar{12}$	+ 1.2	0	024	- 6.5	7.2	081	- 1.6	0
			025	- 36.2	37.8	082	- 2.1	0
14,0, $\bar{1}$	- 0.6	2.2	026	+ 4.9	0	083	+ 5.1	4.1
14,0, $\bar{2}$	- 15.9	22.6	027	+ 15.7	13.1	084	+ 4.7	2.7
14,0, $\bar{3}$	- 3.3	0	028	- 7.1	6.5	085	- 6.0	3.5
14,0, $\bar{4}$	- 3.3	0	029	- 11.9	13.5	086	+ 4.3	3.5
14,0, $\bar{5}$	- 15.9	22.6	0,2,10	+ 7.8	6.9			
14,0, $\bar{6}$	- 0.6	0	0,2,11	- 6.8	0	091	- 1.2	0
14,0, $\bar{7}$	+ 10.8	14.9	0,2,12	- 10.9	11.3			

4(g) (x, y, z) mit den ganz rohen Parametern (0.07, 0.25, 0.29) und (0.07, 0.75, 0.29). Aus der bekannten Grösse der Tetraeder um K(1) und K(2) sind damit auch die restlichen Sauerstoffe im Prinzip festgelegt. Zugleich zeigt sich, dass auch die Kationen auf 2(e) tetraedrisch von 4 Sauerstoffen umgeben sind.

Mit den so gefundenen rohen Parametern wurden unter Vernachlässigung von Li vorläufige Fourierprojektionen nach den drei Achsen gerechnet und schrittweise verfeinert. Dabei zeigte es sich, dass die Tetraeder um 2(e) etwas grösser werden als die anderen. Es wurde in den späteren Schritten folglich ange-

nommen, dass auf 2(e) Al sitzt, auf 4(g) Si. Ferner zeigte sich in der Projektion um [001] ein kleines Maximum bei (0,25, 0,25), welches andeutet, dass Li auf 2(e) mit $y \sim 0,25$ sitzt. Auch Li wurde bei den letzten Verfeinerungen berücksichtigt.

Die schliesslich gefundenen Koordinaten sind in Tabelle 1 angegeben. Fig. 3 zeigt die absoluten Projektionen der Ladungsdichte nach den drei Achsen. Die $|F_o|_{\text{rel.}}$ wurden in $|F_o|_{\text{abs.}}$ übergeführt durch Gleichsetzung $\Sigma|F_o| = \Sigma|F_c|$ innerhalb von Zonen von $\sin \theta/\lambda$; so wurde auch für den Temperaturfaktor $B = 0,7 \text{ \AA}^2$ bestimmt. In Tabelle 2 ist der Vergleich zwischen den berechneten Strukturamplituden, F_c , und den beobachteten Strukturamplituden, F_o , gegeben; F_c bedeutet die Strukturamplitude (bezogen auf $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) multipliziert mit $\exp[-0,7(\sin \theta/\lambda)^2]$. Die R -Faktoren betragen bei Vernachlässigung der Glieder, für die F_o nicht beobachtet wurde, für die Zone [100]: $R = 0,10$, für [010]: $R = 0,17$, für [001]: $R = 0,19$. Berücksichtigt man alle Glieder und setzt für die nicht beobachteten Reflexe $F_o = 0$ (schlechtester denkbarer Fall), so steigen die entsprechenden R -Werte auf 0,22, 0,25 und 0,24.

Die Genauigkeit der Festlegung der Al- und Si-Atome wird auf 0,02 \AA geschätzt, die der Sauerstoffe

Tabelle 3. Interatomare Abstände

	Abstand (\AA)		Abstand (\AA)
Si(1)–O(1)	1,60	O(1)–O(3)	2,68
Si(1)–O(3)	1,61	O(1)–O(4)	2,64
Si(1)–O(4)	1,64	O(1)–O(5)	2,57
Si(1)–O(5)	1,64	O(3)–O(4)	2,72
		O(3)–O(5)	2,70
Si(2)–O(2)	1,60	O(4)–O(5)	2,58
Si(2)–O(3)	1,61	O(2)–O(5)	2,64
Si(2)–O(5)	1,59	O(2)–O(6)	2,64
Si(2)–O(6)	1,63	O(2)–O(3)	2,58
Al –O(4)	1,73 (2 \times)	O(3)–O(5)	2,63
Al –O(6)	1,68 (2 \times)	O(3)–O(6)	2,55
		O(5)–O(6)	2,70
Li –O(4)	1,86 (2 \times)	O(4)–O(6)''	3,38 (2 \times)
Li –O(6)	2,05 (2 \times)	O(4)–O(6)'''	3,45 (2 \times)
O(4)–O(4)	2,60		
O(6)–O(6)	2,58		
O(4)–O(6)	2,86 (2 \times)		
O(4)–O(6)'	2,96 (2 \times)		

Die Abstände O(4)–O(4) bis O(4)–O(6)' sind im Sauerstofftetraeder um Al, O(1)–O(3) bis O(4)–O(5) im Sauerstofftetraeder um Si(1), O(2)–O(5) bis O(5)–O(6) im Sauerstofftetraeder um Si(2). Die Abstände O(4)–O(6)'' und O(4)–O(6)''' sind vier der Kantenlängen des verzerrten Sauerstofftetraeders um Li, die beiden anderen sind O(4)–O(4) und O(6)–O(6).

auf 0,04–0,06 \AA , je nachdem, wie gut sie sich in den Fourierprojektionen ablesen lassen. Die Lage von Li konnte sicher nicht genauer als auf 0,06 \AA gefunden werden.

Durch die gute Übereinstimmung zwischen $|F_c|$ und $|F_o|$ sowie die interatomaren Abstände (Tabelle 3) erscheint die Trennung in SiO_4 - und AlO_4 -Tetraeder hinreichend begründet.

Beschreibung der Struktur

Die Projektionen der Atomschwerpunkte nach den Hauptzonen sind in Fig. 4 gegeben.

In Petalit sind sowohl Si wie Al von Sauerstofftetraedern umgeben. Die Si–O-Abstände stimmen sehr gut mit dem Wert von Smith (1954) überein, für Al–O

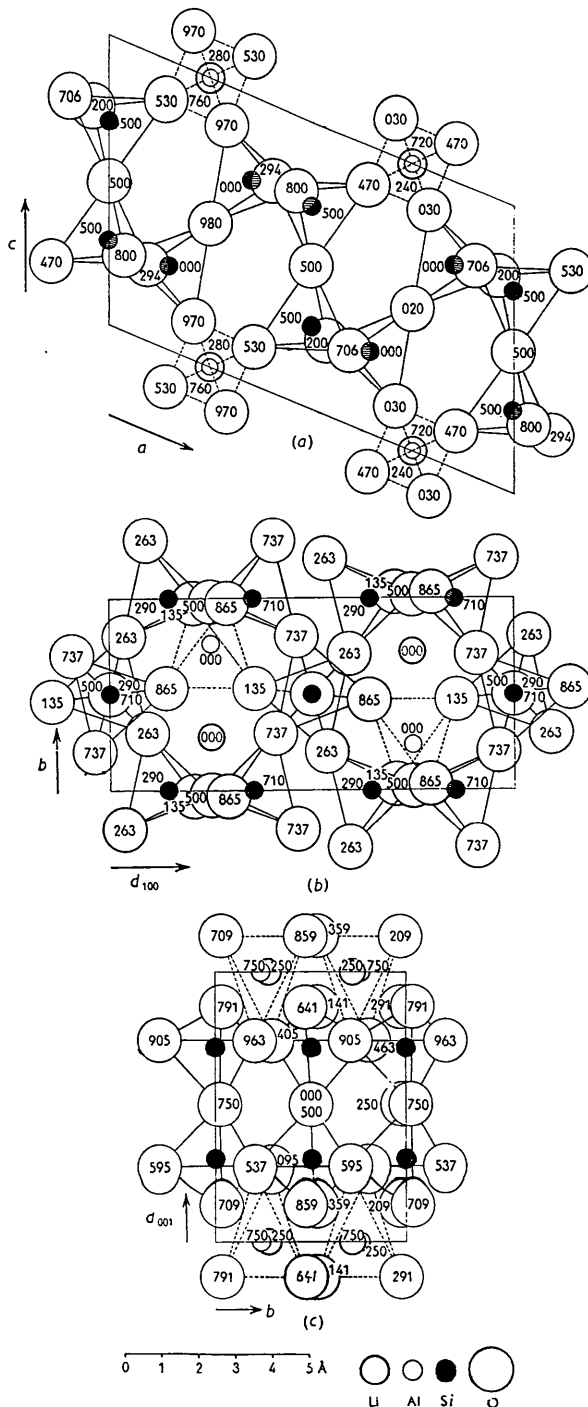


Fig. 4. Projektion der Atomschwerpunkte nach (a) [010], (b) [001] und (c) [100]. Sauerstofftetraeder um Si sind voll gezeichnet, Sauerstofftetraeder um Al gestrichelt.

finden wir etwas kleinere Werte. Die Li-Atome sind verzerrt tetraedrisch von 4 O mit einem mittleren Li-O-Abstand von 1.95 Å umgeben. Die SiO₄- und AlO₄-Tetraeder sind durchwegs über Ecken verbunden, wobei komplizierte Si₂O₅-Schichten gebildet werden, die durch Al miteinander verknüpft sind. Die LiO₄- und AlO₄-Tetraeder haben je zwei Kanten gemeinsam.

Nach seiner Kristallstruktur ist Petalit entweder zu den Gerüstsilikaten oder zu den Schichtsilikaten zu stellen, je nachdem, ob man die gemeinsame tetraedrische Koordination um Si und Al oder die Si₂O₅-Schichten als wesentlich ansieht. Für die letzte Auffassung spricht auch die vollkommene Spaltbarkeit nach (001).

Diese Arbeit wurde 1951/52 während eines Studienaufenthaltes bei Prof. M. J. Buerger, M. I. T., begonnen. Ihm und den Stipendienstiftern (American Association of University Women und Fulbright-

Reisestipendium, bzw. Smith-Mundt Grant und Fulbright-Reisestipendium) sind wir zu grösstem Dank verpflichtet. Prof. Cl. Frondel stellte liebenswürdigerweise Material aus der Harvard-Sammlung zur Verfügung. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat zum Abschluss dieser Untersuchung durch Sachbeihilfen in dankenswerter Weise beigetragen. Ein beträchtlicher Teil der numerischen Rechenarbeiten lag in den bewährten Händen von Frl. M. Binder.

Literatur

- GOSSNER, B. & MUSSGNUG, F. (1930). *Z. Kristallogr.* **74**, 62.
Hintze's Handbuch der Mineralogie, (1897), 2. Bd., S. 1595. Leipzig: Veit.
 SMITH, J. V. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 479.
 TAVORA, E. (1952). *Ann. Acad. bras. Sci.* **24**, 175.
 ZEMANN-HEDLIK, A. & ZEMANN, J. (1954). *Naturwissenschaften*, **41**, 476.

Acta Cryst. (1955). **8**, 787

The Structures of Molecular Compounds Exhibiting Polarization Bonding. II. The Crystal Structure of the Chloranil-Hexamethylbenzene Complex

BY T. T. HARDING AND S. C. WALLWORK

Department of Chemistry, The University, Nottingham, England

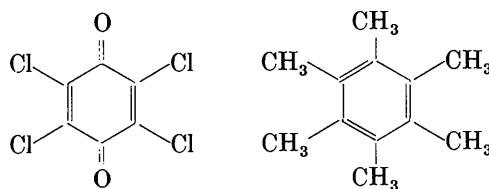
(Received 19 January 1955 and in revised form 26 July 1955)

The structure of the complex formed between chloranil and hexamethylbenzene has been determined by two- and three-dimensional Fourier methods. The cell constants are: $a_0 = 7.30$, $b_0 = 8.64$, $c_0 = 15.26$ Å, $\beta = 106^\circ$, and the space group is $P2_1/c$. There are two molecules of each component in the cell, and these are stacked alternately in columns parallel to the a axis. Both types of molecule are distorted from a planar configuration and the mean molecular planes of adjacent molecules are not quite parallel. This gives rise to some interatomic distances slightly less than normal van der Waals separations. The structure is discussed in terms of the interpretation of polarization bonding developed in Part I.

Introduction

In the discussion of the crystal structure of phenoquinone, reported in Part I of this series (Harding & Wallwork, 1953), it was suggested that the plane-to-plane stacking of alternate phenol and quinone molecules could be interpreted as evidence of polarization bonding between the two components. This polarization bonding was envisaged as arising from the partial overlap of the π orbitals of the two components, quinone acting as an electron acceptor and phenol as an electron donor. The only difficulty in this formulation was that the greatest π -orbital overlap would be expected when the molecules lie directly over one another, whereas in the phenoquinone structure the centres of adjacent molecules are displaced from this position by about 1.98 Å. This means that the mole-

cules do not lie in planes perpendicular to the line joining their centres but are tilted from this position by about 30° . The distortion of the molecular π -bonds so produced could be explained as being necessary in order to effect a compromise between the packing requirements of polarization bonding and hydrogen bonding. This explanation was supported by evidence from the structure of the chloranil-hexamethylbenzene complex (I)



I