

Untersuchungen an Schichtsilikaten des Formeltyps $A_m(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$. I. Die Kristallstruktur der Zimmertemperaturform des $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ *

VON FRIEDRICH LIEBAU†

*Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Berlin – Adlershof, Deutschland*

(Eingegangen am 17. Mai 1960 und wiedereingereicht am 7. Juli 1960)

Crystals of the room temperature form of $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ are monoclinic with

$$a = 5.82, b = 14.66, c = 4.79 \text{ \AA}; \beta = 90.0^\circ$$

and four formula units in the unit cell. The space group is probably *Cc* but there is very strong orthorhombic pseudosymmetry *Ccc2*. Patterson, electron density and difference syntheses lead to a structure with corrugated Si_2O_5 layers parallel to (010). The lithium ions are tetrahedrally coordinated by 4 oxygen atoms. There are very close relations with the structure of Li_2SiO_3 and of petalite $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$.

Einleitung

Die Existenz sogenannter Disilikate der Formel $A_m(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ ist aus Untersuchungen von Silikatsystemen seit langem bekannt. Einige solcher Silikate sind auch als natürliche Mineralien gefunden worden. Trotzdem ist bisher wenig über die Kristallstrukturen solcher Disilikate bekannt geworden. Die bei Beginn dieser Untersuchungen bekannten Strukturen waren die von $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (Grund, 1954), Gillespit $\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$ (Pabst, 1943) und Petalit $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ (Zemann-Hedlik & Zemann, 1955). Inzwischen wurden jedoch auch die Struktur des Sanbornits BaSi_2O_5 (Douglas, 1958) und die der mit dem Gillespit $\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$ isotypen Silikate $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ und $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ (Pabst, 1959) beschrieben.

Um unsere Kenntnis der Disilikate zu erweitern haben wir begonnen, die Strukturen einiger weiterer solcher Silikate zu bestimmen. In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse einer röntgenographischen Untersuchung der bei Zimmertemperatur stabilen Modifikation des $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ mitgeteilt.

Auf Grund thermographischer Untersuchungen Kraceks (1939) wandelt sich diese Form des $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bei 936 °C. reversibel in eine Hochtemperaturmodifikation um. Ob sich die letztere unterhalb des Schmelzpunktes von 1033 °C. noch in eine weitere Modifikation umwandelt oder bis zum Schmelzpunkt stabil bleibt, konnte Kracek nicht eindeutig entscheiden. Donnay & Donnay (1953) bestimmten die Gitterkonstanten der bei Zimmertemperatur stabilen Form zu

$$a = 5.80, b = 14.66, c = 4.806 \text{ \AA}, \\ \text{Zellinhalt } \text{Li}_3\text{Si}_8\text{O}_{20}.$$

* Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurde bereits auf der Fedorov-Tagung der *International Union of Crystallography* im Mai 1959 in Leningrad vorgetragen.

† Jetzige Anschrift: Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg 4, Deutschland.

Aus Weissenberg- und Precession-Aufnahmen schlossen sie auf *Ccc2* und *Cccm* als mögliche Raumgruppen.

Experimentelles

Lithiumkarbonat und Siliciumdioxid wurden im molaren Verhältnis 1:2 innig vermischt und bei 1050 °C. geschmolzen, bis kein CO_2 mehr entwich. Das durch Abschrecken der Schmelze erhaltene Glas wurde bei etwa 1000 °C. getempert. Die sich dabei bildende Hochtemperaturform des $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ wandelt sich beim Abkühlen in die Form um, welche unterhalb 936 °C. stabil ist. Dabei entstehen durchsichtige, nach [001] längliche Tafeln dieser bei Zimmertemperatur stabilen Modifikation von einer Länge bis zu 2 mm.

Es wurden Drehkristallaufnahmen um [100], [010] und [001] und Weissenbergaufnahmen der *0kl*-, *h0l*-, *hk0*-, *hkl*- und *hk2*-Ebenen mit Cu-Strahlung hergestellt, aus denen sich die Gitterkonstanten

$$a = 5.82, b = 14.66, c = 4.79 \text{ \AA}$$

in guter Übereinstimmung mit den Werten von Donnay & Donnay ergaben. Die Intensitäten der Reflexe wurden visuell geschätzt und auf Polarisations- und Lorentzfaktor sowie α_1/α_2 -Aufspaltung korrigiert. Zur Bestimmung der *hk0*-Intensitäten diente ein Kristall mit einem Querschnitt von 0.05×0.10 mm., für die *0kl*-Intensitäten ein solcher von 0.04×0.09 mm. Die Absorption wurde wegen der geringen Grösse der verwendeten Kristalle vernachlässigt.

Die sich aus Weissenbergdiagrammen ergebenden systematischen Auslöschungen

$$\begin{aligned} hkl & \text{ mit } h+k=2n+1, \\ h0l & \text{ mit } l=2n+1 \text{ (und } h=2n+1), \\ 0kl & \text{ mit } l=2n+1 \text{ (und } k=2n+1) \end{aligned}$$

führen auf die bereits von Donnay & Donnay (1953) angegebenen Raumgruppen $C_{2v}^{13}-Ccc2$ und $D_{2h}^{20}-Cccm$.

Im Verlauf der Strukturanalyse zeigte es sich jedoch, dass $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ nur pseudorhombische Symmetrie besitzt. Die Abweichung der Struktur von der rhombischen Symmetrie ist aber so gering, dass wir die $h0l$ - und die $0kl$ -Reflexe mit ungeradzahligem Wert von l auf unseren Aufnahmen ebensowenig beobachten konnten, wie Donnay & Donnay auf den ihren. Ebenso war ein Unterschied zwischen den Intensitäten entsprechender $h0l$ - und $\bar{h}0l$ -Reflexe nicht mit Sicherheit nachzuweisen. Aus Gründen, die weiter unten erläutert werden, wird angenommen, dass die wahre Symmetrie C_2^4-Cc ist.

Die Berechnungen wurden zum Teil mit der elektronischen Rechenmaschine EDSAC II des mathematischen Instituts der Universität Cambridge und zum Teil mit Beever-Lipson-Streifen durchgeführt.

Bestimmung der Kristallstruktur

1) Projektion auf die (x, y) -Ebene

Mit 44 voneinander unabhängigen, von Null verschiedenen Fourierkoeffizienten $|F|^2/(\sum f_j)^2$ wurde eine zugespitzte Pattersonprojektion $P(u, v)$ (Fig. 1(a)) berechnet. Hierfür wurden, ebenso wie für die Berechnung der zugespitzten Pattersonprojektion $P(v, w)$ (Fig. 1(b)), Atomformfaktoren für Li^+ , Si^{4+} und O^{2-} aus den *Internationalen Tabellen* (1935) verwendet. Für die Berechnung der Strukturfaktoren wurden dagegen die Atomformfaktoren nach der Gleichung

$$f(x) = A \exp(-ax^2) + B \exp(-bx^2) + C$$

mit den von Forsyth & Wells (1959) für nicht ionisiertes Li, Si und O angegebenen Konstanten berechnet.

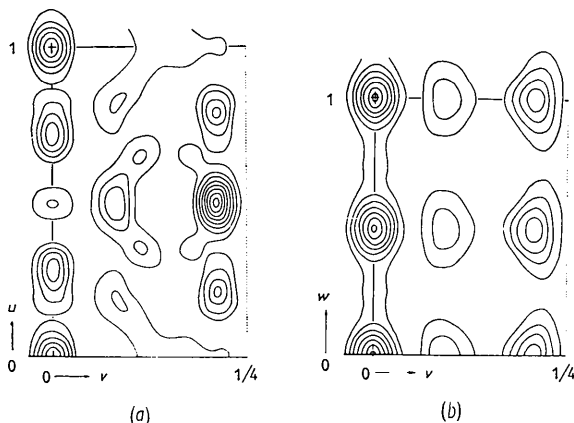


Fig. 1. Zugespitzte Pattersonprojektionen (a) $P(u, v)$, (b) $P(v, w)$ des $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Beim Ursprung wurde nur jede zweite Höhenlinie gezeichnet.

Die Raumgruppe $Cccm$ wurde zunächst als unwahrscheinlich ausser acht gelassen, da ihre allgemeine Punktlage 16-zählig ist, während die Zelle nur 4 Formeleinheiten $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ enthält. Daher müssten sich in dieser Raumgruppe alle Lithium-, alle Silicium- und wenigstens ein Teil der Sauerstoffatome in spezieller Lage befinden.

Unter der Annahme der Symmetrie $Ccc2$ mit 8-zähliger allgemeiner Punktlage wurden aus $P(u, v)$ die in Tabelle 1 angegebenen Koordinaten für die Si- und O-Atome ermittelt. Mit diesen Koordinaten wurden

Tabelle 1. Die aus $P(u, v)$ unter Annahme der Symmetrie $Ccc2$ abgeleiteten Koordinaten der Silicium- und Sauerstoffatome

Atom	x	y
8 Si	0,151	0,145
4 O _I	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
8 O _{II}	0,103	0,145
8 O _{III}	0,250	0,041

erste Strukturfaktoren berechnet, welche einen R -Faktor von 48% ergaben. Mit Hilfe von Elektronendichteprojektionen und Differenzsynthesen wurden diese Parameter weiter verfeinert.

Mit fortschreitender Verfeinerung wurde das Maximum des auf der zweizähligen Achse angesetzten Sauerstoffatoms O_I mehr und mehr langgestreckt (Fig. 2(a)). Daher war anzunehmen, dass O_I nicht genau in $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z)$ liegt. Es gibt prinzipiell mehrere Möglichkeiten, wie ein Maximum der in Fig. 2(a) gezeigten Art entstehen kann.

(a) Die Sauerstoffatome O_I weichen derart von den zweizähligen Achsen der Raumgruppe $Ccc2$ ab, dass bei gleichbleibender Grösse der Elementarzelle und geordneter Verteilung der O_I-Atome die Symmetrie erniedrigt wird.

(b) Die O_I-Atome besetzen bei unveränderter Zellgrösse in statistischer Weise zwei zu $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z)$ symmetrische Lagen $(\frac{1}{4} + \Delta x, \frac{1}{4} + \Delta y, z)$ und $(\frac{1}{4} - \Delta x, \frac{1}{4} - \Delta y, z)$, so dass im Mittel die Symmetrie $Ccc2$ resultiert.

(c) Die wahre Elementarzelle ist ähnlich wie beim Celsius (Newnham & Megaw, 1960) ein ganzzahliges Vielfaches der experimentell bestimmten Zelle. In dieser grösseren Zelle sind die von den zweizähligen Achsen um geringe Beträge $(\Delta x, \Delta y)$ abweichenden Lagen in geordneter Weise besetzt. Die Abweichungen von der Symmetrie der kleineren Zelle sind jedoch so gering, dass die schwachen Reflexe, welche von einer Vervielfachung der Elementarzelle herrühren, nicht beobachtet wurden.*

Es wurde zunächst die Möglichkeit (a) geprüft, indem O_I in der in Fig. 2(a) mit Δ markierten Stelle angesetzt wurde. Dadurch ergab sich sogleich ein rundes Maximum an der mit \square bezeichneten Stelle. Nachdem O_I bei \square eingesetzt worden war, wurde eine Elektronendichteprojektion $\rho(x, y)$ erhalten, die keine Anomalien in der Nähe von O_I mehr erkennen liess (Fig. 2(b)). Unter Verwendung der zur Berechnung dieser $\rho(x, y)$ benutzten Atomkoordinaten wurde eine Differenzsynthese $\rho_{\text{exp.}}(x, y) - \rho'_{\text{ber.}}(x, y)$ berechnet, wo $\rho'_{\text{ber.}}(x, y)$ für den Si_2O_5 -Anteil der Struktur ermittelt wurde. Dabei wurden für $\rho_{\text{exp.}}(x, y)$ die gleichen Phasen verwendet wie für $\rho'_{\text{ber.}}(x, y)$. Fig. 2(c) zeigt den ent-

* Den Hinweis auf die Möglichkeiten (b) und (c) verdanke ich Frau Dr. H. D. Megaw.

sprechenden Ausschnitt aus dieser Differenzsynthese. Sowohl die Elektronendichteprojektion (Fig. 2(b)) als auch die Differenzsynthese (Fig. 2(c)) stehen in gutem Einklang mit einer Erniedrigung der Symmetrie der (a, b)-Projektion von $cm\bar{m}$ zu clm entsprechend dem Fall (a).

Läge einer der beiden anderen Fälle (b) und (c) vor, so sollte man in den in Fig. 2(b) und (c) gezeigten Ausschnitten der Fourier-Synthesen wohl etwas grössere Anomalien erwarten. Aus diesem Grunde wird C_3^2-Cc als die wahre Raumgruppe der Struktur angesehen.

Selbst wenn diese Deutung nicht zutreffen sollte, sondern einer der beiden anderen Fälle vorliegen würde, stellten die mit der Symmetrie Cc erhaltenen Atomlagen eine gute Näherung dar, da das so gefundene O_1 -Maximum der Elektronendichteprojektion auch bei Verwirklichung von Fall (b) oder (c) auftreten würde. Es wäre dann jedoch eines von zwei Maxima, die in verschiedenen Bereichen der Struktur vorhanden sind.

Während sich bei weiterer Verfeinerung auch bei den Si-Atomen geringe Abweichungen von der rhombischen Pseudosymmetrie zeigten, liessen O_{II} und O_{III} bei $R(hk0)=8,8\%$ (es wurden nur die gemessenen $|F_o|$ -Werte verwendet) bzw. $R(hk0)=13,4\%$ (für nicht beobachtete Reflexe wurde $|F_o|=0$ eingesetzt) noch keine Abweichungen von der Pseudosymmetrie erkennen.

Die Lage der Lithiumatome ergab sich eindeutig aus einer Differenzsynthese $\rho_{\text{exp.}}(x, y) - \rho'_{\text{ber.}}(x, y)$. Fig. 3(a) stellt die Elektronendichteprojektion $\rho(x, y)$ dar. Tabelle 2, Spalte (2) enthält die Atomparameter, mit denen die in Tabelle 3 angegebenen $|F_c(hk0)|$ berechnet wurden. Als Temperaturkoeffizienten wurden dabei $B=0,7 \text{ \AA}^2$ für Li, $B=0,5 \text{ \AA}^2$ für Si und $B=1,1 \text{ \AA}^2$ für die Sauerstoffatome verwendet.

2) Projektion auf die (y, z)-Ebene

Mit den aus der (x, y)-Projektion ermittelten Parametern wurde ein Modell gebaut, welches annähernd die Pseudosymmetrie $Ccc2$ befriedigte. Die dem Modell entsprechende Struktur stand in gutem Einklang mit der zugespitzten Pattersonprojektion $P(v, w)$, für deren Berechnung 28 von Null verschiedene, voneinander unabhängige $|F|^2/(\sum f_j)^2$ -Werte verwendet wurden (Fig. 1(b)). Durch Verfeinerung der Parameter liess sich $R(0kl)$ von 20% auf 11,7% (es waren alle im verwendeten $\sin \theta$ -Bereich möglichen Reflexe beobachtet und benutzt worden) erniedrigen. Während auch in dieser Projektion O_I deutlich von der Pseudosymmetrie $Ccc2$ abweicht, waren für die übrigen Atome keine solchen Abweichungen nachweisbar. Die aus den $0kl$ -Reflexen ermittelten Atomkoordinaten sind in Tabelle 2, Spalte (3) angegeben. Mit diesen Koordinaten und den Temperaturkoeffizienten $B_{\text{Li}}=0,5 \text{ \AA}^2$, $B_{\text{Si}}=0,2 \text{ \AA}^2$ und $B_{\text{O}}=0,5 \text{ \AA}^2$ wurden die in Tabelle 3 verzeichneten $|F_c(0kl)|$ berechnet. Die letzte berechnete Elektronendichteprojektion $\rho(y, z)$ ist in Fig. 3(b) dargestellt.

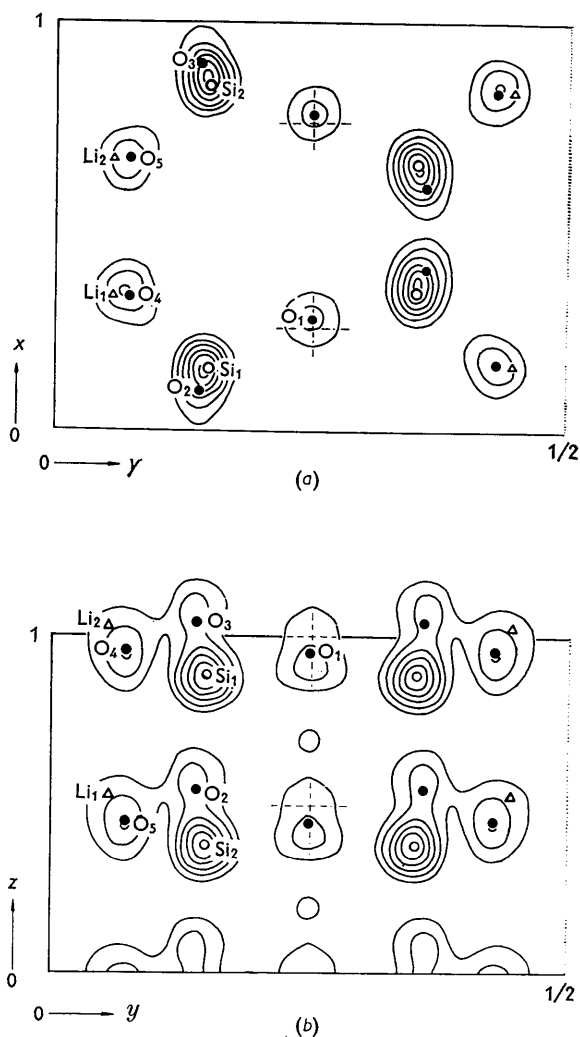
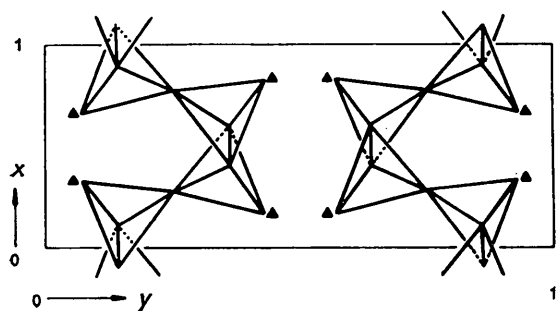


Fig. 3. Elektronendichteprojektionen (a) $\rho(x, y)$, (b) $\rho(y, z)$ des $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Der Abstand der Höhenlinien ist willkürlich gewählt.

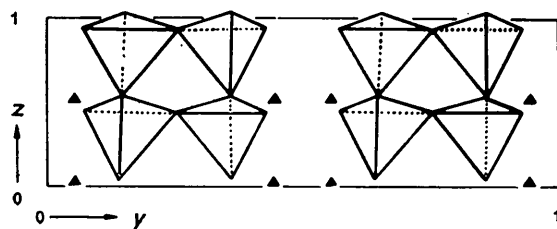
Diskussion der Struktur

Wie aus den schematischen Darstellungen der Projektionen der Struktur (Fig. 4) zu ersehen ist, sind in der bei Zimmertemperatur stabilen Modifikation des $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder zu stark gefalteten, zweidimensional ausgedehnten Schichten der Zusammensetzung $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ miteinander verknüpft. Diese Schichten, welche Ringe aus sechs Tetraedern enthalten, kann man sich aus Zweierketten (Liebau, 1959), d. h. Ketten mit zwei Tetraedern in der Kettenperiode, aufgebaut denken. Sie wären nach einem früheren Vorschlag (Liebau, 1956) als Zweierschichten zu bezeichnen.

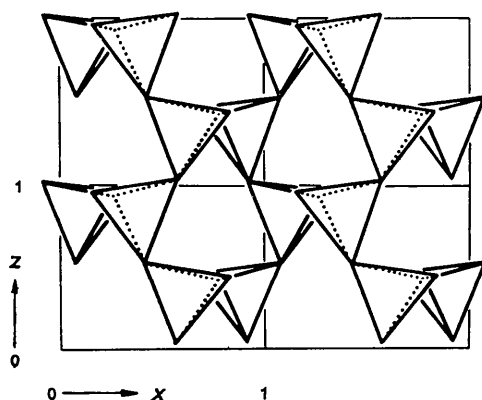
Wie die in Tabelle 2, Spalte (4) angegebenen Atomkoordinaten zeigen, hat die Struktur des $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ nahezu die rhombische Symmetrie $Ccc2$. Während die Abweichung von dieser Pseudosymmetrie bei O_I



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. Schematische Darstellung der Projektionen der Struktur des $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ nach (a) [001], (b) [100], (c) [010]. Bei (c) wurde nur eine Tetraederschicht gezeichnet.

0,42 Å beträgt, ist der bei den Siliciumatomen gefundene Wert nur 0,02 Å und damit innerhalb der Fehlergrenzen dieser Arbeit. Bei den übrigen Sauerstoff- und den Lithiumatomen liess sich keine Abweichung von der rhombischen Symmetrie feststellen, wahrscheinlich weil die Anzahl der zur Verfügung stehenden $|F_o|$ -Werte zu gering war. Demzufolge stellen die gefundenen Atomlagen so etwas wie einen Mittelwert über je vier Atome (bei O_2 bis O_5 und Li) bzw. je zwei Atome (bei Si) dar. Aus diesem Grunde sind die in Tabelle 4 angegebenen Atomabstände auch

Tabelle 4. Atomabstände und Valenzwinkel

Si_1-O_1	1,67 Å	$\text{Si}_2-\text{O}'_1$	1,57 Å
$-\text{O}_2$	1,66	$-\text{O}_2$	1,67
$-\text{O}_3$	1,69	$-\text{O}_3$	1,66
$-\text{O}_4$	1,56	$-\text{O}_5$	1,57
	1,64 Å		1,62 Å

Mittelwert Si-O 1,63 Å.

O_1-O_2	2,72 Å	$\text{O}'_1-\text{O}_2$	2,52 Å
O_1-O_3	2,76	$\text{O}'_1-\text{O}_3$	2,62
O_1-O_4	2,65	$\text{O}'_1-\text{O}_5$	2,70
O_2-O_3	2,66	O_2-O_3	2,66
O_2-O_4	2,58	O_2-O_5	2,75
O_3-O_4	2,75	O_3-O_5	2,58

2,69 Å 2,64 Å

Mittelwert O-O 2,66 Å.

$\text{Li}_1-\text{O}_2, \text{Li}_2-\text{O}_3$	1,85 Å
$-\text{O}_4, -\text{O}_5$	2,04
$-\text{O}_5', -\text{O}_4'$	1,99
$-\text{O}_4'', -\text{O}_5''$	1,88

Mittelwert Li-O 1,94 Å.

$\text{O}_1-\text{Si}_1-\text{O}_2$	109°	$\text{O}'_1-\text{Si}_2-\text{O}_2$	102°
$\text{O}_1-\text{Si}_1-\text{O}_3$	110	$\text{O}'_1-\text{Si}_2-\text{O}_3$	108
$\text{O}_1-\text{Si}_1-\text{O}_4$	110	$\text{O}'_1-\text{Si}_2-\text{O}_5$	118
$\text{O}_2-\text{Si}_1-\text{O}_3$	105	$\text{O}_2-\text{Si}_2-\text{O}_3$	106
$\text{O}_2-\text{Si}_1-\text{O}_4$	106	$\text{O}_2-\text{Si}_2-\text{O}_5$	116
$\text{O}_3-\text{Si}_1-\text{O}_4$	115	$\text{O}_3-\text{Si}_2-\text{O}_5$	106

109,2°

109,3°

Mittelwert O-Si-O 109,3°.

$\text{Si}_1-\text{O}_1-\text{Si}'_2$	156°		
$\text{Si}_1-\text{O}_2-\text{Si}_2$	128		
$\text{Si}_1-\text{O}_3-\text{Si}_2$	128		
$\text{Si}_1-\text{O}_4-\text{Li}_1$	83°	$\text{O}_2-\text{Li}_1-\text{O}_4$	83°
$\text{Si}_2-\text{O}_5-\text{Li}_2$	83	$\text{O}_2-\text{Li}_1-\text{O}_5$	91
		$\text{O}_2-\text{Li}_1-\text{O}'_4$	132
		$\text{O}_4-\text{Li}_1-\text{O}_5$	100
$\text{Li}_1-\text{O}_4-\text{Li}_2$	100°	$\text{O}_4-\text{Li}_1-\text{O}'_4$	108
$\text{Li}_1-\text{O}_5-\text{Li}_2$	100	$\text{O}_5-\text{Li}_1-\text{O}'_4$	95

Mittelwert O-Li-O 101,5°.

weniger genau als man vielleicht auf Grund der R -Faktoren erwarten könnte.

Die Si-O-Abstände liegen zwischen 1,56 und 1,69 Å; der Mittelwert von 1,63 Å ist etwas höher als der von Smith (1954) angegebene 'Idealwert' von 1,60 Å. Die Abstände zwischen Sauerstoffatomen, die zum gleichen $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder gehören, schwanken zwischen 2,52 und 2,76 Å, mit einem Mittelwert von 2,66 Å. Der kürzeste Abstand zwischen O-Atomen, die verschiedenen Tetraedern einer Schicht angehören, beträgt 3,09 Å (z. B. O_4-O_5), zwischen Sauerstoffatomen benachbarter Ketten dagegen 2,85 Å (z. B. $\text{O}_4-\text{O}_5''$). Die Lithiumionen sind tetraedrisch von 4 Sauerstoffatomen im mittleren Abstand von 1,94 Å umgeben.

Hätte die hier beschriebene Modifikation des $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ die rhombische Symmetrie $Ccc2$, so müsste das Brückensauerstoffatom O_1 auf einer zweizähligen Achse liegen. Dieses Sauerstoffatom rückt offenbar unter Erniedrigung der Symmetrie zu Cc aus der speziellen Lage der Raumgruppe $Ccc2$ heraus. Dadurch ergibt sich ein Si-O-Si-Valenzwinkel von 156°.

Die besondere Bedeutung dieses Befundes für die Frage der Si-O-Si-Bindung wird demnächst an anderer Stelle ausführlicher diskutiert werden. Die Si-O-Si-Valenzwinkel von 128° an den Sauerstoffatomen O_2 und O_3 entsprechen Werten, wie sie auch bei anderen genauer bestimmten Silikatstrukturen gefunden wurden.

Bemerkenswert sind die im Vergleich hierzu sehr kleinen Winkel Si-O-Li und Li-O-Li von 83° bzw. 100° . Während die O-Si-O-Valenzwinkel an den Siliciumatomen zwischen 102° und 118° liegen mit einem Mittelwert von $109,3^\circ$, schwanken die O-Li-O-Winkel wesentlich mehr zwischen 83° und 132° mit $101,5^\circ$ als Mittelwert.

Die Struktur der bei Zimmertemperatur stabilen Form des $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ zeigt nahe Beziehungen zu denjenigen von Lithiumpolysilikat Li_2SiO_3 (Seemann, 1956) und von Petalit $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ (Zemann-Hedlik &

Zemann, 1955). Das kommt sowohl in einem Vergleich der Gitterkonstanten dieser drei Substanzen (Tabelle 5) als vor allem auch in einem Vergleich der Projektionen der Strukturen auf die einander entsprechenden Ebenen (Fig. 5) zum Ausdruck. Die von Seemann im Li_2SiO_3 gefundenen, parallel c verlaufenden Zweierketten treten nur wenig verzerrt als Bauelemente der beiden Schichtsilikate auf. Ähnlichen Bau besitzen auch $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, deren Strukturbestimmung wir bald abzuschliessen hoffen.

Tabelle 5. Vergleich der Gitterkonstanten von Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$

Für das letztere sind die Abmessungen der in Fig. 5(c) gestrichelt eingezeichneten pseudorhombischen Zelle angegeben

Li_2SiO_3	5,39 ₅ Å	9,36 Å	4,67 ₅ Å
$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	5,82	14,66	4,79
$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	$2 \times 5,88$	14,05	5,14

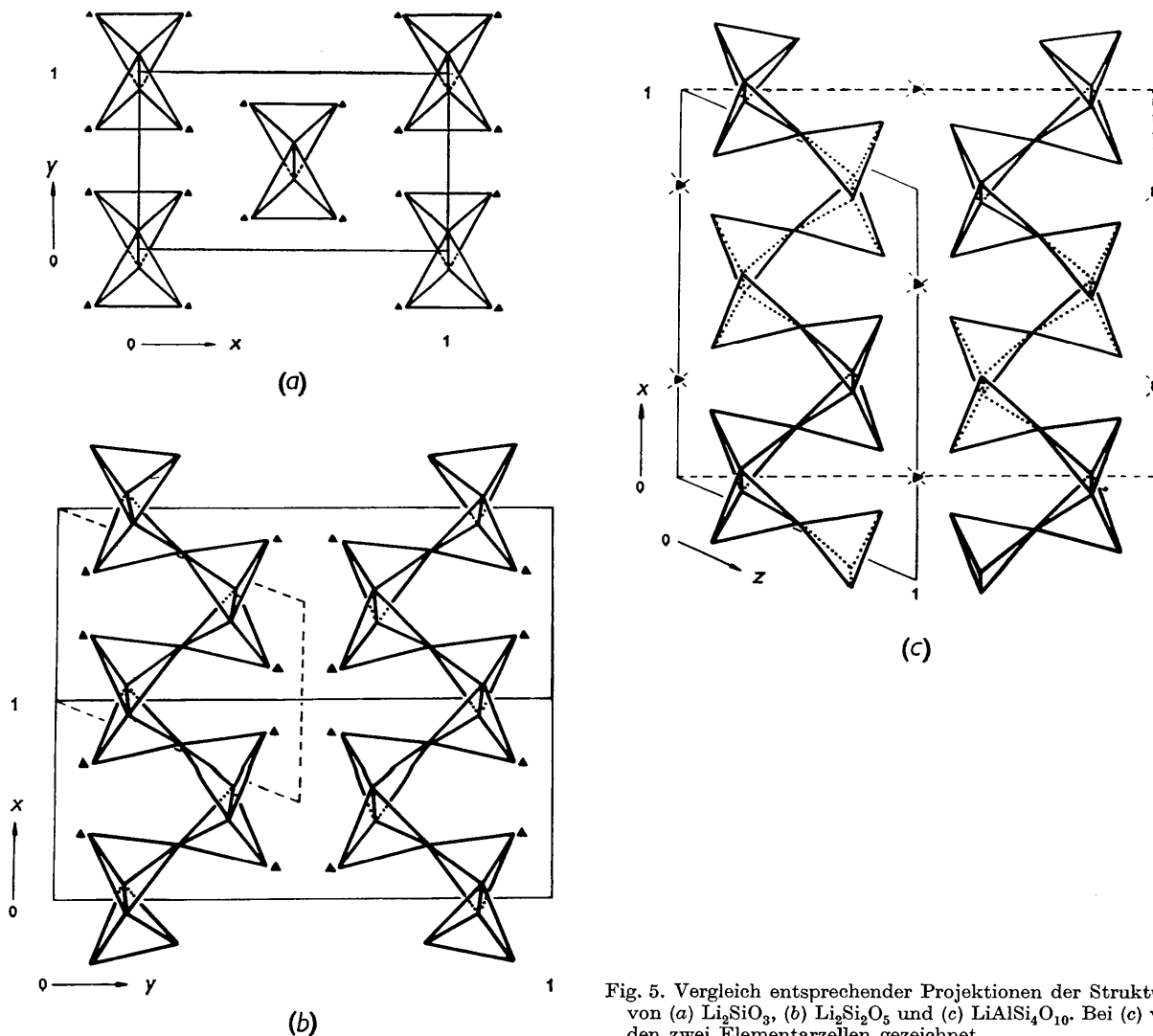


Fig. 5. Vergleich entsprechender Projektionen der Strukturen von (a) Li_2SiO_3 , (b) $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und (c) $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$. Bei (c) wurden zwei Elementarzellen gezeichnet.

Herrn Dr. W. H. Taylor (Cambridge) danke ich dafür, dass ich einen Teil der Untersuchungen in seinem Laboratorium durchführen konnte, Frau Dr. H. D. Megaw (Cambridge) für anregende Diskussionen. Herrn Prof. Dr. E. Thilo (Berlin) bin ich für das Interesse dankbar, das er der Durchführung dieser Arbeit entgegengebracht hat. Herr Dr. M. V. Wilkes (Cambridge) ermöglichte mir die Verwendung von EDSAC II für einen Teil der Berechnungen, und Mr. M. Wells und Mr. E. J. McIver waren mir bei der Benutzung der Maschine behilflich. Frau J. Ziems, Fräulein I. Ebert und Fräulein R. Köhler führten einen Teil der Rechnungen für die (x, z) -Projektion durch und fertigten die Röntgenaufnahmen an. Ihnen allen danke ich für ihre Hilfe.

Literatur

- DONNAY, G. & DONNAY, J. D. H. (1953). *Amer. Min.* **38**, 163.
 DOUGLAS, R. M. (1958). *Amer. Min.* **43**, 517.
 FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412.
 GRUND, A. (1954). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **77**, 775.
 KRACEK, F. C. (1939). *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 2863.
 LIEBAU, F. (1956). *Z. Phys. Chem.* **206**, 73.
 LIEBAU, F. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 177.
 NEWNHAM, R. E. & MEGAW, H. D. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 303.
 PABST, A. (1943). *Amer. Min.* **28**, 372.
 PABST, A. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 733.
 SEEMANN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 251.
 SMITH, J. V. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 479.
 ZEMANN-HEDLIK, A. & ZEMANN, J. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 781.

Acta Cryst. (1961). **14**, 395

Untersuchungen an Schichtsilikaten des Formeltyps $A_m(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$. II. Über die Kristallstruktur des $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ *

VON FRIEDRICH LIEBAU†

*Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Berlin – Adlershof, Deutschland*

(Eingegangen am 17. Mai 1960 und wiedereingereicht am 7. Juli 1960)

The cell dimensions of $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ are

$$a = 6.43, b = 15.46, c = 4.91 \text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ,$$

cell content $\text{Na}_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$. The space group is probably $P2_1nb$ with strong $Pcnb$ pseudo symmetry. The (x, y) -projection of the structure was solved by Patterson, electron density and difference syntheses. Crystals of $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ contain corrugated Si_2O_5 layers parallel to (010) which are very similar to those found in $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. The symmetry is apparently reduced by slight deviations of one set of shared oxygens from centres of symmetry of the space group $Pcnb$ in order to avoid Si–O–Si valence angles of 180° .

Einleitung

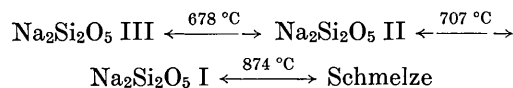
Im Verlauf einer systematischen Untersuchung sogenannter Disilikate der Formel $A_m(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ wurde die Strukturbestimmung einer der Modifikationen des Natriumdisilikats, des sogenannten $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ in Angriff genommen. Obwohl diese Arbeit noch nicht abgeschlossen ist, lassen die bisherigen Ergebnisse zusammen mit den Ergebnissen der Kristallstrukturermittlung des $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (Liebau, 1961) wichtige Schlüsse auf die Grösse des Si–O–Si-Valenzwinkels zu. Es scheint daher gerechtfertigt, einen Zwischenbericht über diese Arbeit zu geben.

Eine thermische Untersuchung des $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ durch

* Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurde bereits auf der Allunionstagung für Röntgenuntersuchungen im Mai 1958 in Leningrad und auf der Fedorov-Tagung der *International Union of Crystallography* im Mai 1959 in Leningrad vorgetragen.

† Jetzige Anschrift: Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg 4, Deutschland.

Kracek (1939) ergab, dass es drei verschiedene Modifikationen dieses Disilikates gibt, die sich nach dem Schema



reversibel ineinander umwandeln. Neuere Untersuchungen desselben Autors [zitiert in Donnay & Donnay (1953)] ergaben ebenfalls die Existenz dreier Modifikationen: Eine anscheinend metastabile Phase kristallisiert zwischen 500 und 580 °C. aus einem Glas der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Zwischen 580 und 670 °C. erhält man ebenfalls durch Tempern eines Glases das sogenannte $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, das man auch unter hydrothermalen Bedingungen im Temperaturbereich 480–670 °C. erhalten kann. Tempern oberhalb 670 °C. führt schliesslich zum $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Die Beziehungen zwischen den Formen I, II und III der ersten Arbeit Kraceks (1939) und den 3 Formen der neueren Unter-