

Die Kristallstruktur des Lithiumdigermanats $\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$

Von

Elisabeth Modern und A. Wittmann

Aus den Instituten für physikalische Chemie der Universität und der
Technischen Hochschule Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 2. September 1965)

Im Zweistoff $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ wird durch Tempern (500°C) einer glasig erstarrten Schmelze die Verbindung $\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ hergestellt. Die Elementarzelle wird durch Einkristall-Aufnahmen ermittelt: $a = 5,99$, $b = 15,19$, $c = 4,97$ Å und $\beta = 90,0^\circ$, Raumgruppe $\text{C}_2^4 - \text{Cc}$. $\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ weist eine Schichtstruktur auf und ist mit $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ isotyp.

The compound $\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ has been prepared by annealing a glassy melt (500°C). The lattice parameters have been determined from single crystal photographs: $a = 5,99$, $b = 15,19$, $c = 4,97$ Å and $\beta = 90,0^\circ$, space group $\text{C}_2^4 - \text{Cc}$. $\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ has a layer structure and is isostructural with $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Vor kurzem berichteten wir über Einkristalluntersuchungen im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, welche zur Ermittlung von Elementarzelle und Symmetrie folgender Verbindungen führten: Li_4GeO_4 , $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, $\text{Li}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ und $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ ¹. Für Li_2GeO_3 lag bereits eine Strukturklärung vor²; die Verbindung ist isotyp mit Li_2SiO_3 ^{2, 3}. Enge Strukturverwandtschaft besteht auch zwischen Li_4GeO_4 und Li_4SiO_4 ^{1, 4}. In Analogie zum Lithiumdisilicat war daher die Existenz eines Digermanats $\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ in Betracht zu ziehen.

Pulvermischungen von Li_2CO_3 und GeO_2 (Quarzform) wurden im Verhältnis $\text{Li}_2\text{O}:\text{GeO}_2 = 1:1,5-2,5$ zusammengeschmolzen. Die nach

¹ A. Wittmann und E. Modern, Mh. Chem. **96**, 581 (1965).

² H. Hahn und U. Theune, Naturwissensch. **44**, 33 (1957).

³ A. N. Lasarew und T. F. Tenischewa, Optika i Spektroskopija **13**, 708 (1962).

⁴ H. Strunz, Naturwissensch. **47**, 154 (1960).

langsamem Abkühlen kristallin erstarrten Schmelzen enthielten jedoch kein Lithiumdigermanat, sondern bestanden aus entsprechenden Gemengen von Li_2GeO_3 und $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$.

Wie im Falle des Lithiumtetragermanats versuchten wir nun die Darstellung über den Glaszustand. Von den nach Abschrecken der Schmelzen anfallenden röntgenamorphen Gläsern wurden *DTA*-Kurven bis 850°C aufgenommen und die Endprodukte durch Pulveraufnahmen identifiziert. Ferner wurde die *DTA* unmittelbar nach Eintreten einer Reaktion unterbrochen, um Anhaltspunkte über die dabei entstehenden Verbindungen zu erhalten (Tab. 1). Zu erwähnen ist, daß Proben mit einem Li_2O -Gehalt über 35 Mol% nicht mehr als Glas erhalten werden konnten.

In der Pulveraufnahme einer unter den Bedingungen der *DTA* auf 550°C erhitzten Probe der Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{O}:\text{GeO}_2 = 1:2,25$ trat neben den Beugungslinien des Li_2GeO_3 und $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ das Linienmuster einer unbekanntes Verbindung auf. Der Vergleich mit dem Debyeogramm von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ließ die Annahme zu, daß es sich bei der neuen Phase um ein Lithiumdigermanat handle (Tab. 1).

Tabelle 1. *DTA*- und Röntgenbefund an Lithiumgermanatgläsern

$\text{Li}_2\text{O}:\text{GeO}_2$	Mol% GeO_2	Lage der Maxima [°C]	<i>DTA</i> abgebrochen [°C]	Röntgenbefund
1:2,00	66,7	520	525	1 _m
		540	550	1 _m + G _m
		640	650	1 _v + 4 _m
1:2,25	69,2	—	850	1 _v + 4 _m
		540	550	2 _m + 1 _w + 4 _w + G _w
		—	850	1 _m + 4 _m
1:2,50	71,4	545	550	1 _m + 4 _m + 2 _w
		—	850	1 _m + 4 _m
1:3,00	75,0	550	555	4 _v + 1 _w
		—	850	4 _v + 1 _m

Abkürzungen: 1 Li_2GeO_3

2 $\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$

4 $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$

G GeO_2 (Quarzform)

v viel

m mittel

w wenig

Aus obiger Probe konnte ein plättchenförmiger Einkristall für *DK*- und *Weissenberg*-Aufnahmen justiert werden. In Tab. 2 werden die daraus berechneten Gitterparameter den Literaturwerten für $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ^{5, 6} gegenübergestellt. Ferner wurden *DK*-Aufnahmen von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ hergestellt, deren ausgeprägte Ähnlichkeit mit jenen des in Frage stehenden

⁵ G. Donnay und J. D. H. Donnay, Amer. Mineralogist **38**, 163 (1953).

⁶ F. Liebau, Acta cryst. [Kopenhagen] **14**, 389 (1961).

Tabelle 2. Gitterparameter [\AA] und Dichte [g/cm^3] von $\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ und $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	$D_{\text{pykn.}}$	$D_{\text{Rö.}}$
$\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$	5,99	15,19	4,97	$90,0^\circ$	3,47	3,51
$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	5,82 ⁶	14,66 ⁶	4,79 ⁶	$90,0^\circ$ ⁶	2,45 ^{4,5}	2,43 ^{8,5,6}

Li-Germanats für die Isotypie der beiden Verbindungen sprach. Durch die Übereinstimmung der pyknometrischen Dichte ($3,47 \text{ g/cm}^3$) mit der Röntgendichte ($3,51 \text{ g/cm}^3$) ist die Zusammensetzung des Lithiumgermanats als $\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ gesichert ($Z = 4$).

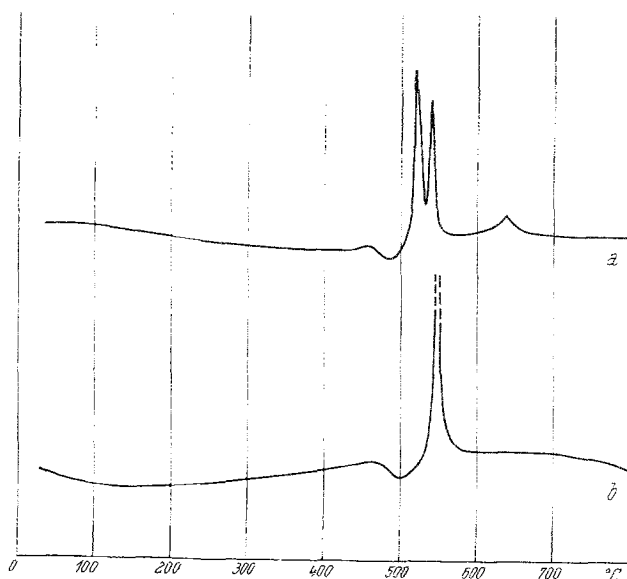


Abb. 1. DTA-Kurven von Lithiumgermanatgläsern
 $\text{Li}_2\text{O} : \text{GeO}_2 = 1 : 2,00$ (a) und $1 : 2,25$ (b)

Bei Versuchen zur Reindarstellung zeigte sich, daß ein mit kristallisiertem $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ angeimpftes Glas der Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{O} : \text{GeO}_2 = 1 : 2,25$ nach mehrstündigem Tempern bei 500°C nur das Beugungsmuster von $\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ neben amorphen Anteilen erkennen läßt. Dagegen war es bei Gläsern der Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{GeO}_2$ auch nach Zusatz von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ als Mineralisator nicht möglich, durch Wärmebehandlung die Kristallisation des $\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ zu erzwingen: stets bildet sich dabei Metagermanat, dessen Stabilität so ausgeprägt ist, daß die Kristallisation des Digermanats unterdrückt wird. Das bei 540°C auftretende Maximum ist mit der Bildung von GeO_2 (Quarzform) verknüpft (Abb. 1a).

Tabelle 3. Vergleich der beobachteten und berechneten Struktur-
faktoren der $(0kl)$ - und (hkl) -Intensitäten

h	k	l	$ F_o $	$ F_c $	h	k	l	$ F_o $	$ F_c $
0	2	0	45	57	2	6	0	—	7
0	4	0	208	217	2	8	0	—	13
0	6	0	91	99	2	10	0	75	74
0	8	0	85	72	2	12	0	—	32
0	10	0	232	232	2	14	0	—	35
0	12	0	—	44	2	16	0	—	12
0	14	0	152	149	2	18	0	—	18
0	16	0	—	51	3	1	0	76	63
0	18	0	72	67	3	3	0	210	196
0	0	2	268	258	3	5	0	—	15
0	2	2	44	53	3	7	0	192	208
0	4	2	135	130	3	9	0	—	47
0	6	2	93	94	3	11	0	91	94
0	8	2	46	45	3	13	0	87	92
0	10	2	140	158	3	15	0	—	1
0	12	2	—	51	3	17	0	106	104
0	14	2	117	105	4	0	0	131	159
0	16	2	55	66	4	2	0	—	14
0	18	2	47	48	4	4	0	134	133
0	0	4	121	115	4	6	0	81	93
0	2	4	—	47	4	8	0	—	28
0	4	4	109	104	4	10	0	96	103
0	6	4	94	111	4	12	0	—	8
0	8	4	49	49	4	14	0	91	93
0	10	4	97	96	4	16	0	—	46
0	12	4	—	38	5	1	0	—	19
0	14	4	64	71	5	3	0	—	6
0	0	6	109	96	5	5	0	—	15
0	2	6	—	30	5	7	0	—	14
0	4	6	100	94	5	9	0	—	1
0	6	6	80	94	5	11	0	—	5
1	1	0	76	70	5	13	0	—	2
1	3	0	182	172	6	0	0	135	115
1	5	0	—	1	6	2	0	—	8
1	7	0	13	17	6	4	0	97	82
1	9	0	—	33	6	6	0	68	56
1	11	0	75	81	6	8	0	—	6
1	13	0	65	67	6	10	0	81	83
1	15	0	—	12	7	1	0	—	36
1	17	0	63	73	7	3	0	81	77
2	0	0	131	127	7	5	0	—	3
2	2	0	29	25	7	7	0	78	79
2	4	0	39	26					

Bei Ansätzen 1:2,25 zeigt die röntgenographische Prüfung, daß die Spitze der *DTA*-Kurve bei 540° C auf die gemeinsame Nukleation von $\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$, Li_2GeO_3 , $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ und etwas GeO_2 zurückzuführen ist

(Abb. 1b). Die Disproportionierung des $\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ — bei 850°C werden röntgenographisch Li_2GeO_3 und $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ nachgewiesen — kommt in der DTA-Kurve nicht zum Ausdruck.

Die Strukturbestimmung des Lithiumdigermanats

Für das Lithiumdisilicat liegt eine vollständige Strukturbestimmung durch *Liebau* vor⁶. $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ stellt ein Schichtsilicat dar, worin die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder zu stark gefalteten zweidimensionalen Schichten der Zusammen-

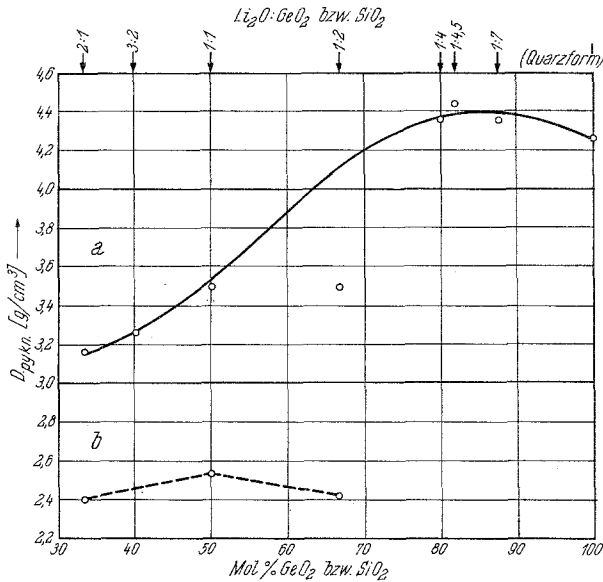


Abb. 2. $\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$: Projektion auf (001)-Ebene (ohne Li^+ -Ionen)

setzung $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ verknüpft sind. Diese Schichten, welche parallel zur (x, z)-Ebene liegen, können nach einem Vorschlag von *Liebau*⁷ als sogenannte Zweierschicht aufgefaßt werden. Bei Zugrundelegen einer rhombischen Elementarzelle führten die Auslöschungen auf die wahrscheinlichen Raumgruppen $\text{C}_{2v}^3\text{-Ccc}2$ und $\text{D}_{2h}^0\text{-Cccm}$. *Patterson*- und *Fourier*-Projektionen zeigten jedoch, daß nur monokline, d. h. pseudorhombische Symmetrie vorliegt ($\text{C}_s^4\text{-Cc}$), welche in geringfügigen Verschiebungen der Atomparameter einiger Si- und O-Positionen zum Ausdruck kommt.

Aus den *Weissenberg*-Aufnahmen (Äquator, 1. und 2. Schichtlinie) um $[100]$ und $[001]$ konnten für das Lithiumdigermanat dieselben systematischen Auslöschungen wie für das Disilicat abgeleitet werden. Ebenso waren keine Unterschiede in den Intensitäten für (hkl) und $(\bar{h}kl)$ nachzuweisen.

⁷ *F. Liebau*, Z. physik. Chem. **206**, 73 (1956).

Eine Strukturrechnung mit den von *Liebau* für $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ vorgeschlagenen Atomparametern unter Beibehaltung der monoklinen Raumgruppe C_s^4 -Cc erschien daher erfolgversprechend. Tatsächlich gelangt man so für die $(hk0)$ - und $(0kl)$ -Reflexe zu einer ausgezeichneten Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen F -Werten (Tab. 3). Es wurde ein isotroper mittlerer Temperaturfaktor $B = 0,36$ eingeführt; dagegen erwies sich eine Absorptionskorrektur als nicht notwendig. Bei der Berechnung des R -Wertes wurden nach *M. J. Buerger* die visuell nicht beobachteten Reflexe mit $\frac{2}{3}$ des kleinsten experimentellen F -wertes

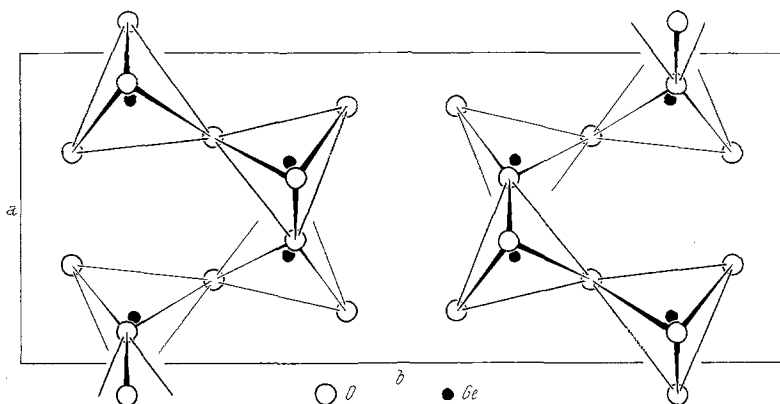


Abb. 3. Dichte von Lithiumgermanaten (a) und Lithiumsilicaten (b)

in Rechnung gesetzt. Für die $(0kl)$ -Reflexe beträgt $R = 0,095$, für die $(hk0)$ -Reflexe $0,166$.

Aus Abb. 2 geht die räumliche Anordnung der $[\text{GeO}_4]$ -Tetraeder hervor. Die benützten Atomparameter führen auf befriedigende Ge—O- und O—O-Abstände^{8, 9}.

Verfolgt man die Konzentrationsabhängigkeit der Dichte der kristallisierten Lithiumgermanate, so fällt der geringe Wert ($3,51 \text{ g/cm}^3$) für das Li-Digermanat auf (Abb. 3). Bei Interpolation zwischen Li_2GeO_3 und $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ sollte ein wesentlich höherer Wert von etwa $4,0 \text{ g/cm}^3$ resultieren. Analoge Verhältnisse liegen auch bei den entsprechenden Lithiumsilicaten vor.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny*, Wien, danken wir aufrichtig für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. *G. Vinek* sei bestens für die Durchführung von Rechenarbeiten am Borrough Datatron 205 gedankt. Wir sind ferner der Fa. Owens, Illinois, für die gewährte Unterstützung sehr verbunden.

⁸ *N. Ingrì* und *G. Lundgren*, Acta chem. scand. **17**, 617 (1963).

⁹ *G. S. Smith* und *P. B. Isaacs*, Acta cryst. [Kopenhagen] **17**, 842 (1964).