

## Die Kristallstruktur von $\text{Li}_4\text{SiO}_4$

Von

H. Völlenkne, A. Wittmann und H. Nowotny

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

Mit 4-Abbildungen

(Eingegangen am 26. März 1968)

Die Kristallstruktur des Lithiumorthosilicats wurde mittels dreidimensionaler Fourier-Synthesen und nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Die Gitterparameter der monoklinen Elementarzelle ( $C_{2h}^2$ — $P2_1/m$ ) betragen:  $a = 5,14$ ;  $b = 6,10$ ;  $c = 5,30$  Å und  $\beta = 90,5^\circ$ . Die Struktur enthält isolierte  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder, welche durch  $[\text{LiO}_n]$ -Polyeder ( $n = 4, 5, 6$ ) verknüpft sind. Hervorzuheben ist, daß sämtliche Lithiumlagen nur partiell besetzt sind. Als mittlerer Si—O-Abstand wurde 1,632 Å erhalten; als Mittelwerte der Li—O-Abstände für die verschiedenen Koordinationszahlen ergeben sich: 1,975 [4]; 2,099 [5] und 2,247 [6] Å.

The crystal structure of lithium orthosilicate has been determined by means of three-dimensional Fourier syntheses and the least squares method. The lattice parameters of the monoclinic unit cell ( $P2_1/m$ — $C_{2h}^2$ ) are:  $a = 5.14$ ;  $b = 6.10$ ;  $c = 5.30$  Å and  $\beta = 90.5^\circ$ . The crystal structure contains isolated  $[\text{SiO}_4]$ -tetrahedra being connected by  $[\text{LiO}_n]$ -polyhedra ( $n = 4, 5, 6$ ). The positions of the lithium atoms are partially occupied only. The average interatomic Si—O distance is found to be 1.632 Å. The averaged values for Li—O distances given for the different coordination numbers are: 1.975 [4]; 2.099 [5] and 2.247 [6] Å.

### Einleitung

In früheren Arbeiten wurde über die Elementarzelle von  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  berichtet und auf die enge Strukturverwandtschaft mit  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  hin-

gewiesen<sup>1, 2</sup>. In der Zwischenzeit wurde die Kristallstruktur des Orthogermanats mit Hilfe dreidimensionaler Daten weiter verfeinert<sup>3</sup>.

Nach einer Notiz von *Strunz*<sup>4</sup> sollen  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  und  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  isotyp sein. Die Auswertung von Einkristall- und Pulveraufnahmen ergab jedoch verschiedene Symmetrie für die beiden Verbindungen und eine Mischungslücke auf dem Schnitt  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ — $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  (Tab. 1), in deren Bereich das Zellvolumen der Mischphasen eine ausgeprägte Unstetigkeit zeigt (Abb. 1).

### Experimentelles

Zur Herstellung von  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  wurden  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (reinst, Merck) und Quarzsand (p. a., Schering-Kahlbaum) im molaren Verhältnis 2 : 1 bei  $1300^\circ\text{C}$  im Platintiegel geschmolzen. Die Einkristalle für die röntgenographischen Untersuchungen wurden aus den erstarrten Schmelzen isoliert.

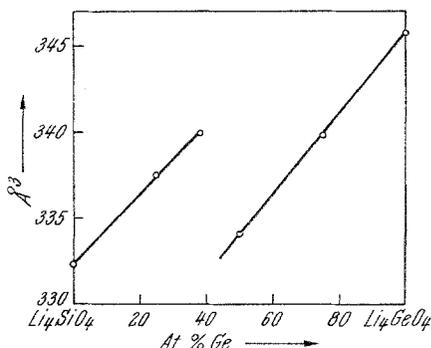


Abb. 1. Verlauf des Zellvolumens im System  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ — $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ ; zum besseren Vergleich mit der rhombischen Zelle ( $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ -Struktur) wurden die Volumina der monoklinen Zellen ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ -Struktur) verdoppelt

Die monokline Elementarzelle (Tab. 1) enthält 2 Formeleinheiten  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . Die einzige Auslöschung ( $0k0$ ) nur mit  $k = 2n$  führt auf  $C_{2h}^2$ — $P2_1/m$  und  $C_2^2$ — $P2_1$  als wahrscheinliche Raumgruppen.

Tabelle 1. Gitterparameter [ $\text{Å}$ ] der Proben im System  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ — $\text{Li}_4\text{GeO}_4$

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\beta$
$\text{Li}_4\text{SiO}_4$	5,14	6,10	5,30	$90,5^\circ$
$\text{Li}_4(\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25})\text{O}_4$	5,15 <sub>5</sub>	6,12	5,35	$90,5^\circ$
$\text{Li}_4(\text{Si}_{0,62}\text{Ge}_{0,38})\text{O}_4$	5,16 <sub>5</sub>	6,13	5,37	$90,5^\circ$
$\text{Li}_4(\text{Si}_{0,50}\text{Ge}_{0,50})\text{O}_4$	7,65	5,97	7,31 <sub>5</sub>	—*
$\text{Li}_4(\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75})\text{O}_4$	7,70 <sub>5</sub>	6,01	7,34	—*
$\text{Li}_4\text{GeO}_4$	7,76	6,05	7,36 <sub>5</sub>	—*

$$* a_{\text{monokl.}} = c_{\text{monokl.}} = \frac{1}{2} (a_{\text{rhomb.}}^2 + c_{\text{rhomb.}}^2)^{1/2}$$

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

<sup>2</sup> H. Völlenklee und A. Wittmann, Naturwissensch. **54**, 441 (1967).

<sup>3</sup> H. Völlenklee und A. Wittmann, Z. Kristallogr., im Druck.

<sup>4</sup> H. Strunz, Naturwissensch. **47**, 154 (1960).

Für die Ermittlung der Intensitäten standen folgende Weissenberg-Aufnahmen (CuK-Strahlung) zur Verfügung: [100] und [001]: 0. bis 3. Schichtlinie, [010]: Äquator und [101]: 0. bis 5. Schichtlinie. Die Aufnahmen um [001] fanden wegen ungünstiger Absorptionsverhältnisse bei der Erstellung der Intensitäten jedoch keine Berücksichtigung. Die Intensitätswerte wurden visuell mit Hilfe einer geeichten Schwärzungsskala bestimmt und auf Lorentz-Polarisationsfaktoren korrigiert. Die Skalenfaktoren für die einzelnen Schichtlinien wurden, wie schon früher beschrieben<sup>2</sup>, berechnet.

### Bestimmung der Kristallstruktur

Zur Ermittlung der Parameter für die Silicium- und Sauerstoffatome wurden anfangs 2 Fourier-Projektionen auf (100) und (010) mit den Vorzeichen aus der Strukturfaktorrechnung für  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  gerechnet<sup>2</sup>. Die so erhaltenen Parameter sprachen zunächst für die Symmetrie  $P2_1$  und wurden durch Differenz-Fourier-Synthesen weiter verfeinert; im Gegensatz zum Orthogermanat gelang es jedoch nicht, die vier Lagen für die Lithiumatome aufzufinden. Dies wird auf Grund der nunmehr bekannten Struktur verständlich, weil zur Festlegung der 66 freien Parameter in der Raumgruppe  $P2_1$  mit nur 67 beobachteten Reflexen zu wenig Daten zur Verfügung standen.

Zur vollständigen Strukturbestimmung mußten daher dreidimensionale Daten herangezogen werden. Nach einer weiteren Verfeinerung der Silicium- und Sauerstoff-Parameter wurde eine Fourier-Summation mit den Koeffizienten  $(F_0 - F_{\text{dSiO}_4})$  durchgeführt. Wie aus der Elektronendichteverteilung in Abb. 2a ersichtlich, treten vier Maxima stärker hervor. In der Folge wurden die 4 Lithiumatome den Lagen dieser 4 Maxima entsprechend eingesetzt. Trotzdem zeigte die Strukturfaktorrechnung praktisch keine Änderung gegenüber der Rechnung ohne Berücksichtigung der Lithiumatome ( $R = \frac{\sum |F_0| - |F_c|}{\sum |F_0|} = 0,15$  in beiden Fällen).

Die Ursache für dieses Verhalten wurde in einer Differenz-Synthese mit den neu berechneten Strukturfaktoren deutlich. Es zeigte sich nämlich, daß die Elektronendichteverteilung an den Stellen der eingesetzten Lithiumatome durchwegs negative Werte aufwies. Ein Versuch, dies durch Verwendung der Atomformamplituden für  $\text{Li}^+$ -Ionen an Stelle der bisher benützten Faktoren für neutrale Lithiumatome zu beheben, ergab keine nennenswerte Verbesserung. Im folgenden wurden deshalb diese 4 Lithiumpositionen in der Rechnung nur partiell besetzt. Durch schrittweise Anpassung an die Resultate der Differenz-Synthesen ergab sich schließlich eine Besetzung der Lagen von Li(1) und Li(1') zu zwei Dritteln sowie von Li(2) und Li(3) zur Hälfte. Auf diese Weise gelangt man zu einem  $R$ -Wert von 0,117.

Die Atomlagen für den noch fehlenden Lithiumanteil von 42% wurden auf Grund der letzten Differenz-Synthese dieses Anpassungszyklus festgelegt (Abb. 2b). Die Synthese zeigt fünf vergleichbare Dichtemaxima,

durch die bei einer Besetzung zu je einem Drittel das restliche Lithium zwanglos untergebracht werden kann. Die beiden verbleibenden, schwächeren Maxima in der linken Hälfte der Synthese liegen in unmittelbarer Nähe des Siliciumatoms und sind möglicherweise auf eine anisotrope Temperaturbewegung dieses Atoms zurückzuführen.

Mit der so erhaltenen Aufteilung der Lithiumatome auf die insgesamt 9 gefundenen Lagen wurden 6 Zyklen einer Ausgleichsrechnung zur weiteren Verfeinerung der Parameter durchgeführt. Als Gewichtsschema fand die Funktion  $w = 1/(7 + |F_0| + 0,04 |F_0|^2)$  Verwendung<sup>5</sup>; als Atomformfaktoren wurden die Werte für neutrale Atome aus den International Tables<sup>6</sup> eingesetzt.

Im Laufe der Verfeinerung ließen die Atomparameter eine zunehmende Angleichung an die höhersymmetrische Raumgruppe  $P2_1/m$  erkennen. Zudem traten für jene Atomlagen, die in der höhersymmetrischen Raumgruppe durch die Spiegelung zueinander in Beziehung stehen, ungewöhn-

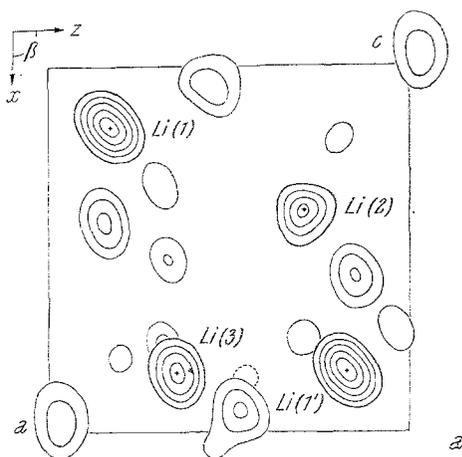
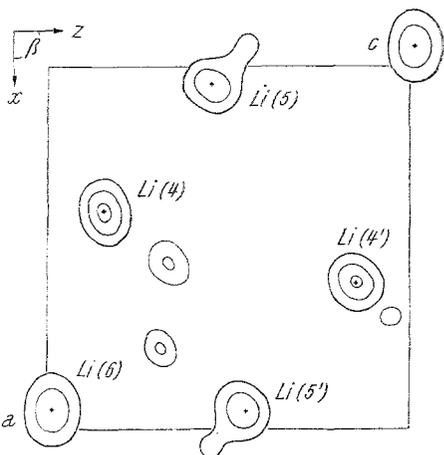


Abb. 2. a) Dreidimensionale Differenz-Fourier-Synthese mit den Koeffizienten  $(F_0 - F_{e[\text{SiO}_4]})$ ; Elektronendichtemaxima dargestellt durch Schnitte parallel  $xz$  im Bereich  $0 < y < \frac{1}{2}$  für  $P2_1$ , Ursprung gegenüber der Aufstellung in  $P2_1/m$  in der  $y$ -Richtung um  $-\frac{1}{4}$  verschoben; Linien der Elektronendichte gezeichnet in Intervallen von  $0,5 e/\text{Å}^3$ , beginnend bei  $1 e/\text{Å}^3$ , negativer Bereich strichliert.

b) Dreidimensionale Differenz-Fourier-Synthese mit den Koeffizienten  $(F_0 - F_c)$ ;  $F_c$  berechnet mit den Lagen für Si, O sowie Li (1), Li (2) und Li (3); Darstellung wie oben



<sup>5</sup> D. W. J. Cruickshank, Errors in least-squares methods, in: Computing methods in crystallography, hrsg. von J. S. Rollett, Pergamon Press, Oxford 1965, 112.

<sup>6</sup> International tables for X-ray crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, Vol. 2, 1962.

Tabelle 2. Atomparameter und Temperaturkoeffizienten für  $\text{Li}_2\text{SiO}_4$ , Raumgruppe  $C_{2h}^2$ — $P2_1/m$ 

Atom	Position	Grad der Besetzung	$x$	$y$	$z$	$B$
Si	2 (e)	1	$0,6640 \pm 0,0005$	0,25	$0,3252 \pm 0,0005$	$0,69 \pm 0,06$
O (1)	4 (f)	1	$0,7737 \pm 0,0008$	$0,0303 \pm 0,0007$	$0,1842 \pm 0,0009$	$1,10 \pm 0,10$
O (2)	2 (e)	1	$0,3526 \pm 0,0013$	0,25	$0,3178 \pm 0,0013$	$1,12 \pm 0,13$
O (3)	2 (e)	1	$0,7677 \pm 0,0013$	0,25	$0,6210 \pm 0,0013$	$1,05 \pm 0,12$
Li (1)	4 (f)	$2/3$	$0,165 \pm 0,003$	$0,009 \pm 0,003$	$0,174 \pm 0,003$	$1,02 \pm 0,28$
Li (2)	2 (e)	$1/2$	$0,398 \pm 0,006$	0,25	$0,711 \pm 0,006$	$1,09 \pm 0,52$
Li (3)	2 (e)	$1/2$	$0,164 \pm 0,006$	0,25	$0,644 \pm 0,006$	$1,25 \pm 0,54$
Li (4)	4 (f)	$1/3$	$0,398 \pm 0,006$	$0,964 \pm 0,005$	$0,150 \pm 0,006$	1,00
Li (5)	4 (f)	$1/3$	$0,048 \pm 0,006$	$0,034 \pm 0,005$	$0,449 \pm 0,006$	1,00
Li (6)	2 (e)	$1/3$	$0,057 \pm 0,009$	0,25	$0,981 \pm 0,009$	1,00

lich hohe Korrelationskoeffizienten zwischen den entsprechenden Parametern auf. Der weiteren Verfeinerung wurde daher die Raumgruppe  $P2_1/m$  zugrunde gelegt, mit welcher nach vier weiteren Zyklen schließlich ein  $R$ -Wert von 0,081 erreicht wurde.

In Tab. 2 sind die Atomparameter für  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  zusammengestellt, in Tab. 3 die beobachteten und berechneten Strukturamplituden. Abb. 3 gibt das Ergebnis einer dreidimensionalen Fourier-Synthese mit den angeführten Parametern wieder.

### Diskussion der Ergebnisse

Das Lithiumorthosilicat enthält isolierte  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder, die räumlich ähnlich angeordnet sind wie die  $[\text{SO}_4]$ -Tetraeder im Anhydrit<sup>7</sup>.

Die Lagen Li(1) bis Li(4) mit insgesamt 75% des Lithiumgehaltes weisen eine verzerrt tetraedrische Sauerstoffumgebung auf. Der restliche Lithiumanteil verteilt sich auf die Lage Li(5) mit einer Fünfer-Koordination (17%) und auf Li(6) mit verzerrt oktaedrischer Umgebung (8%). Die Fünfer-Koordination kommt durch Herausrücken des Lithiumatoms aus dem Zentrum eines verzerrten Sauerstoffoktaeders um  $0,42 \text{ \AA}$  zustande; das entstehende Polyeder stellt daher eine annähernd quadratische Pyramide dar.

Die Polyeder der Lithiumlagen weisen neben zahlreichen gemeinsamen Kanten z. T. auch gemeinsame Flächen auf, während mit dem  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder nur gemeinsame Kanten auftreten (Tab. 4).

Die teilweise Besetzung der Lithiumlagen drückt sich nunmehr auch in den außergewöhnlich kurzen Abständen zwischen den gefundenen Lithium-Positionen aus (Tab. 5). Demnach handelt es sich um eine wechselweise Besetzung aller jener Lithium-Positionen, deren Abstand unter etwa  $2 \text{ \AA}$  zu liegen kommt. Ferner treten Li—Li-Abstände von  $2,10$ ;  $2,11$ ;  $2,27$  und  $2,30 \text{ \AA}$  auf, die in gutem Einklang stehen mit entsprechenden Abständen, wie sie z. B. bei  $\text{Li}_2\text{O}$ <sup>8</sup> mit  $2,31$  oder  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  mit  $2,24$  und  $2,34 \text{ \AA}$  beobachtet werden.

<sup>7</sup> E. Höhne, Kristallografija 7, 690 (1962).

<sup>8</sup> E. Zintl, A. Harder und B. Dauth, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 40, 588 (1934).

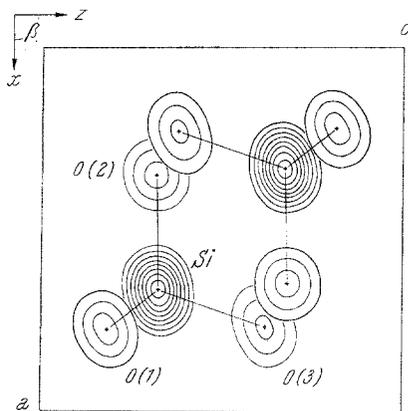


Abb. 3. Dreidimensionale Fourier-Synthese für  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ; Lage der Maxima wiedergegeben durch entsprechende Schnitte parallel  $xz$ . Die Linien der Elektronendichte sind in Intervallen von  $5 e/\text{\AA}^3$  gezeichnet, beginnend mit  $5 e/\text{\AA}^3$

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden für  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$ F_0 $	$ F_c $	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$ F_0 $	$ F_c $	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$ F_0 $	$ F_c $			
1	0	0	12,6	11,1	2	0	1	3,0	0,5	1	5	1	—	3,0			
2	0	0	36,8	42,9	3	0	1	18,9	21,2	2	5	1	12,3	11,6			
3	0	0	11,2	11,4	4	0	1	7,1	8,4	3	5	1	8,7	8,4			
4	0	0	—	2,0	—	5	1	1	—	5,1	4	5	1	—	0,6		
5	0	0	6,9	6,3	—	4	1	1	12,5	13,9	—	4	6	1	—	3,5	
6	0	0	5,1	5,4	—	3	1	1	22,1	24,7	—	3	6	1	6,6	6,8	
1	1	0	22,6	23,5	—	2	1	1	5,0	4,7	—	2	6	1	10,7	11,6	
2	1	0	3,2	4,4	—	1	1	1	27,1	25,5	—	1	6	1	—	0,3	
3	1	0	13,3	13,3	0	1	1	24,1	24,1	0	6	1	11,0	11,0			
4	1	0	3,8	5,2	1	1	1	5,1	5,4	1	6	1	6,6	6,0			
5	1	0	—	1,7	2	1	1	8,4	8,4	2	6	1	—	2,0			
6	1	0	—	0,8	3	1	1	14,2	15,4	3	6	1	—	1,5			
0	2	0	21,5	17,8	4	1	1	5,3	6,5	4	6	1	5,4	5,9			
1	2	0	22,2	20,4	—	5	2	1	8,8	10,3	—	2	7	1	3,5	3,9	
2	2	0	2,3	3,0	—	4	2	1	7,9	7,9	—	1	7	1	14,8	14,0	
3	2	0	28,4	25,0	—	3	2	1	16,9	17,4	0	7	1	—	2,1		
4	2	0	12,3	12,8	—	2	2	1	27,3	28,6	1	7	1	—	0,6		
5	2	0	7,5	7,8	—	1	2	1	25,4	18,7	2	7	1	—	1,0		
6	2	0	10,3	10,3	0	2	1	31,5	31,5	—	6	0	2	9,8	9,4		
1	3	0	4,8	4,4	1	2	1	5,4	3,8	—	5	0	2	15,4	16,6		
2	3	0	5,5	5,4	2	2	1	10,1	9,7	—	4	0	2	11,3	11,6		
3	3	0	2,9	3,1	3	2	1	13,4	12,7	—	3	0	2	8,7	8,6		
4	3	0	9,1	9,5	4	2	1	9,7	10,3	—	2	0	2	9,1	8,6		
5	3	0	3,4	4,6	—	5	3	1	8,2	8,4	—	1	0	2	2,9	2,6	
0	4	0	48,5	46,7	—	4	3	1	13,2	16,5	0	0	2	34,2	35,6		
1	4	0	7,8	7,0	—	3	3	1	24,8	24,9	1	0	2	25,3	23,4		
2	4	0	20,5	20,6	—	2	3	1	5,3	4,8	2	0	2	27,3	29,4		
3	4	0	10,5	9,8	—	1	3	1	31,2	27,3	3	0	2	18,8	20,1		
4	4	0	—	3,7	0	3	1	5,7	5,6	4	0	2	4,0	3,4			
1	5	0	19,1	17,3	1	3	1	—	1,8	5	0	2	10,8	11,8			
2	5	0	6,7	6,1	2	3	1	—	1,9	—	6	1	2	9,3	9,5		
3	5	0	9,5	10,0	3	3	1	15,8	15,8	—	5	1	2	7,6	7,8		
4	5	0	—	1,8	4	3	1	10,3	11,0	—	4	1	2	6,5	7,3		
0	6	0	14,6	14,4	—	4	4	1	—	2,4	—	3	1	2	18,0	17,5	
1	6	0	8,8	8,4	—	3	4	1	3,5	4,5	—	2	1	2	2,6	1,9	
2	6	0	6,3	5,4	—	2	4	1	9,7	10,0	—	1	1	2	8,2	8,4	
3	6	0	12,4	12,7	—	1	4	1	3,5	4,0	0	1	2	8,1	7,9		
4	6	0	5,9	5,6	0	4	1	9,6	9,2	1	1	2	22,7	18,5			
1	7	0	—	1,8	1	4	1	15,2	13,1	2	1	2	4,4	4,4			
2	7	0	4,5	3,8	2	4	1	—	2,6	3	1	2	21,1	21,6			
—	5	0	1	—	4,5	3	4	1	11,3	10,8	—	6	2	2	4,7	6,4	
—	4	0	1	—	0,7	4	4	1	5,9	7,6	—	5	2	2	—	2,0	
—	3	0	1	—	2,1	—	4	5	1	6,6	6,5	—	4	2	2	16,2	16,5
—	2	0	1	5,9	7,1	—	3	5	1	11,4	12,0	—	3	2	2	19,6	18,9
—	1	0	1	11,3	11,6	—	2	5	1	6,7	6,5	—	2	2	2	7,9	9,2
0	0	1	12,5	14,8	—	1	5	1	8,5	8,0	—	1	2	2	19,9	18,3	
1	0	1	24,4	26,5	0	5	1	18,5	17,0	0	2	2	—	3,4			

$h$	$k$	$l$	$ F_0 $	$ F_c $	$h$	$k$	$l$	$ F_0 $	$ F_c $	$h$	$k$	$l$	$ F_0 $	$ F_c $
1	2	2	3,8	3,5	4	0	3	9,9	10,3	-3	0	4	8,2	9,1
2	2	2	—	0,1	-4	1	3	—	5,9	-2	0	4	13,9	15,3
3	2	2	12,6	13,3	-3	1	3	4,7	4,9	-1	0	4	—	1,2
-5	3	2	7,0	8,4	-2	1	3	—	0,7	0	0	4	13,3	13,1
-4	3	2	—	1,0	-1	1	3	8,4	8,4	1	0	4	5,3	3,7
-3	3	2	13,4	14,4	0	1	3	12,1	10,9	2	0	4	—	2,2
-2	3	2	9,0	9,1	1	1	3	7,9	6,9	3	0	4	6,2	7,5
-1	3	2	10,8	10,8	2	1	3	13,4	13,6	4	0	4	8,2	7,8
0	3	2	13,6	13,1	3	1	3	—	2,8	-4	1	4	8,1	9,2
1	3	2	6,5	6,4	-4	2	3	—	4,0	-3	1	4	17,7	17,0
2	3	2	—	2,3	-3	2	3	8,8	7,6	-2	1	4	4,3	2,9
3	3	2	12,6	11,4	-2	2	3	24,1	22,0	-1	1	4	16,9	18,0
-5	4	2	10,0	10,9	-1	2	3	5,9	5,8	0	1	4	16,6	14,4
-4	4	2	8,4	9,6	0	2	3	48,6	45,7	1	1	4	—	1,9
-3	4	2	—	1,9	1	2	3	9,1	8,2	2	1	4	10,8	8,6
-2	4	2	4,6	2,9	2	2	3	19,0	18,8	3	1	4	10,1	11,6
-1	4	2	6,6	5,5	3	2	3	11,9	11,2	-4	2	4	—	4,2
0	4	2	18,3	18,4	-4	3	3	—	3,4	-3	2	4	5,6	5,3
1	4	2	8,3	7,8	-3	3	3	9,5	9,5	-2	2	4	10,1	11,3
2	4	2	18,1	16,8	-2	3	3	5,3	3,6	-1	2	4	12,3	12,6
3	4	2	14,6	13,0	-1	3	3	11,9	14,2	0	2	4	6,0	6,7
-4	5	2	8,1	7,7	0	3	3	5,9	6,2	1	2	4	15,0	13,9
-3	5	2	11,2	11,6	1	3	3	15,5	14,8	2	2	4	—	0,3
-2	5	2	3,8	2,9	2	3	3	10,2	9,4	3	2	4	9,9	9,8
-1	5	2	—	0,7	3	3	3	5,0	5,1	-4	3	4	—	4,9
0	5	2	—	3,3	-4	4	3	7,4	8,4	-3	3	4	13,8	13,3
1	5	2	16,0	15,9	-3	4	3	11,8	12,1	-2	3	4	7,6	8,1
2	5	2	6,6	5,8	-2	4	3	5,4	3,4	-1	3	4	11,8	11,6
3	5	2	18,0	17,1	-1	4	3	3,5	3,6	0	3	4	19,6	19,3
-3	6	2	6,9	7,1	0	4	3	10,8	11,1	1	3	4	—	0,2
-2	6	2	6,1	4,3	1	4	3	14,7	15,5	2	3	4	13,3	11,7
-1	6	2	9,3	8,3	2	4	3	3,8	2,5	3	3	4	6,6	7,5
0	6	2	4,8	5,4	3	4	3	16,6	18,1	-4	4	4	5,3	5,6
1	6	2	—	2,6	-4	5	3	6,0	6,0	-3	4	4	5,4	5,1
2	6	2	6,5	6,1	-3	5	3	—	0,5	-2	4	4	11,0	11,0
3	6	2	8,0	8,7	-2	5	3	—	0,3	-1	4	4	—	2,3
-2	7	2	6,8	7,6	-1	5	3	—	3,0	0	4	4	8,1	8,8
-1	7	2	6,4	4,7	0	5	3	7,1	6,8	1	4	4	9,3	5,5
0	7	2	9,3	7,9	1	5	3	—	1,0	2	4	4	—	1,2
1	7	2	—	2,8	2	5	3	11,2	10,7	3	4	4	—	3,5
2	7	2	—	2,2	3	5	3	—	0,7	-3	5	4	14,1	12,7
-4	0	3	11,9	12,7	-3	6	3	5,8	5,6	-2	5	4	—	1,5
-3	0	3	15,1	16,4	-2	6	3	10,2	9,3	-1	5	4	13,9	13,9
-2	0	3	—	0,2	-1	6	3	—	2,6	0	5	4	6,4	5,5
-1	0	3	2,7	3,2	0	6	3	19,9	19,0	1	5	4	—	2,4
0	0	3	10,0	9,8	1	6	3	7,4	6,6	2	5	4	4,0	3,6
1	0	3	23,7	25,4	2	6	3	9,1	7,9	3	5	4	9,3	9,9
2	0	3	—	0,8	3	6	3	7,8	8,2	-1	6	4	5,8	4,9
3	0	3	26,0	26,0	-4	0	4	6,7	7,8	0	6	4	4,5	4,5

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$ F_0 $	$ F_c $	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$ F_0 $	$ F_c $	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$ F_0 $	$ F_c $		
1	6	4	7,6	6,9	0	2	5	17,4	15,1	—	2	0	6	10,8	10,3	
—	4	0	5	15,4	15,6	1	2	5	—	3,7	—	1	0	6	5,6	4,8
—	3	0	5	14,2	15,2	2	2	5	12,3	12,4	0	0	6	21,0	18,0	
—	2	0	5	8,1	7,8	3	2	5	9,9	9,8	1	0	6	5,4	5,0	
—	1	0	5	14,5	13,9	—	3	3	5	7,7	8,5	2	0	6	7,6	6,9
0	0	5	—	0,4	—	2	3	5	—	1,2	3	0	6	6,4	6,9	
1	0	5	—	4,2	—	1	3	5	—	1,6	—	3	1	6	3,5	3,1
2	0	5	—	1,7	0	3	5	4,9	5,9	—	2	1	6	—	1,8	
3	0	5	10,8	11,4	1	3	5	10,0	9,1	—	1	1	6	7,0	6,2	
—	4	1	5	—	0,2	2	3	5	—	3,1	0	1	6	5,9	6,5	
—	3	1	5	10,5	11,1	3	3	5	9,5	10,4	1	1	6	5,3	4,5	
—	2	1	5	4,4	5,5	—	3	4	5	8,9	10,7	2	1	6	9,1	9,0
—	1	1	5	5,7	5,9	—	2	4	5	6,7	5,5	3	1	6	—	1,8
0	1	5	7,4	7,4	—	1	4	5	10,5	9,9	—	2	2	6	—	0,2
1	1	5	5,5	5,3	0	4	5	—	1,7	—	1	2	6	—	1,0	
2	1	5	—	1,2	1	4	5	—	3,3	0	2	6	—	4,9		
3	1	5	6,2	6,4	2	4	5	—	1,0	1	2	6	13,4	12,1		
—	4	2	5	7,0	7,4	—	1	5	5	5,4	5,7	2	2	6	—	1,2
—	3	2	5	—	2,8	0	5	5	7,2	5,7	—	1	3	6	3,9	3,2
—	2	2	5	—	2,0	1	5	5	—	1,3	0	3	6	8,8	8,0	
—	1	2	5	7,9	6,9	—	3	0	6	5,5	5,4	1	3	6	—	0,6

Tabelle 4. Interatomare Abstände [Å] und Winkel für Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>

Si—O (1)	1,637 ± 0,009	O (1) —Si	—O (1')	109,9°
—O (1')	1,637 ± 0,009		—O (2)	109,7°
—O (2)	1,600 ± 0,010		—O (3)	108,9°
—O (3)	1,652 ± 0,010	O (1') —Si	—O (2)	109,7°
			—O (3)	108,9°
Mittelwert	1,632	O (2) —Si	—O (3)	109,7°
Li (1)—O (1)	2,019 ± 0,028	O (1) —Li (1)—O (1')		101,7°
—O (1')	1,944 ± 0,028		—O (2)	116,0°
—O (2)	1,913 ± 0,028		—O (3)	102,1°
—O (3)	1,943 ± 0,028	O (1') —Li (1)—O (2)		113,5°
			—O (3)	114,6°
Mittelwert	1,955	O (2) —Li (1)—O (3)		108,5°
Li (2)—O (1)	2,004 ± 0,044	O (1) —Li (2)—O (1')		117,1°
—O (1')	2,004 ± 0,044		—O (2)	103,4°
—O (2)	2,093 ± 0,044		—O (3)	119,7°
—O (3)	1,965 ± 0,044	O (1') —Li (2)—O (2)		103,4°
			—O (3)	119,7°
Mittelwert	2,016	O (2) —Li (2)—O (3)		81,8°
Li (3)—O (1)	1,963 ± 0,045	O (1) —Li (3)—O (1')		121,2°
—O (1')	1,963 ± 0,045		—O (2)	108,9°
—O (2)	1,990 ± 0,045		—O (3)	100,8°
—O (3)	2,037 ± 0,045	O (1') —Li (3)—O (2)		108,9°
			—O (3)	100,8°
Mittelwert	1,988	O (2) —Li (3)—O (3)		116,3°

Fortsetzung Tabelle 4

Li (4)—O (1)	$1,982 \pm 0,054$	O (1) —Li (4)—O (1')	$120,5^\circ$
—O (1')	$1,970 \pm 0,054$	—O (2)	$84,0^\circ$
—O (2)	$1,974 \pm 0,054$	—O (3)	$120,1^\circ$
—O (3)	$1,980 \pm 0,054$	O (1') —Li (4)—O (2)	$109,7^\circ$
Mittelwert	1,976	—O (3)	$111,8^\circ$
Li (5)—O (1)	$1,981 \pm 0,053$	O (2) —Li (4)—O (3)	$104,6^\circ$
—O (1')	$2,179 \pm 0,053$	O (1) —Li (5)—O (1')	$157,1^\circ$
—O (2)	$2,164 \pm 0,053$	—O (2)	$107,0^\circ$
—O (3)	$2,012 \pm 0,053$	—O (3)	$101,1^\circ$
—O (3')	$2,159 \pm 0,053$	—O (3')	$80,4^\circ$
Mittelwert	2,099	O (1') —Li (5)—O (2)	$95,5^\circ$
Li (6)—O (1)	$2,112 \pm 0,066$	—O (3)	$79,2^\circ$
—O (1')	$2,112 \pm 0,066$	—O (3')	$90,6^\circ$
—O (1'')	$2,259 \pm 0,066$	O (2) —Li (5)—O (3)	$97,0^\circ$
—O (1''')	$2,259 \pm 0,066$	—O (3')	$104,6^\circ$
—O (2)	$2,331 \pm 0,066$	O (3) —Li (5)—O (3')	$156,9^\circ$
—O (3)	$2,412 \pm 0,066$	O (1) —Li (6)—O (1'')	$72,7^\circ$
Mittelwert	2,247	—O (1''')	$89,3^\circ$
		—O (2)	$93,1^\circ$
		—O (3)	$88,9^\circ$
		O (1') —Li (6)—O (1'')	$89,3^\circ$
		—O (1''')	$108,1^\circ$
		—O (2)	$92,9^\circ$
		—O (3)	$85,6^\circ$
		O (1'') —Li (6)—O (2)	$93,1^\circ$
		—O (3)	$88,9^\circ$
		O (1''') —Li (6)—O (2)	$92,9^\circ$
		—O (3)	$85,6^\circ$

Tabelle 5. Kürzeste Abstände zwischen den Li-Positionen ( $< 2,00 \text{ \AA}$ )

Li (1) — Li (4)	$1,232 \pm 0,061$	Li (3) — Li (5)	$1,772 \pm 0,068$
— Li (5)	$1,588 \pm 0,059$	— Li (6)	$1,875 \pm 0,079$
— Li (6)	$1,874 \pm 0,071$	Li (4) — Li (4')	$1,961 \pm 0,077$
Li (2) — Li (3)	$1,251 \pm 0,061$	Li (5) — Li (5')	$0,847 \pm 0,074$
— Li (4)	$1,829 \pm 0,069$		

Ein hinsichtlich der wechselweisen Besetzung von Atomlagen vergleichbarer Befund besteht in der Struktur von Deuterium-Eis  $\text{D}_2\text{O}$  (bei  $-50$  und  $-150^\circ \text{C}$ )<sup>9</sup>. Auf der Verbindungslinie zwischen zwei Sauerstoffatomen befindet sich ein Deuteriumatom, das jeweils näher bei einem Sauerstoffatom liegt. Wegen der vorliegenden statistischen Verteilung resultieren in der beobachteten Struktur zwei nur halbbesetzte Deuteriumlagen. Möglicherweise bestehen auch beim Boracit,  $\text{Mg}_3[\text{Cl} | \text{B}_7\text{O}_{13}]$ , zum Teil ähnliche Verhältnisse<sup>10</sup>.

<sup>9</sup> S. W. Peterson und H. A. Levy, Acta cryst. [Kopenhagen] **10**, 70 (1957).

<sup>10</sup> T. Ito, N. Morimoto und R. Sadanaga, Acta cryst. [Kopenhagen] **4**, 310 (1951).

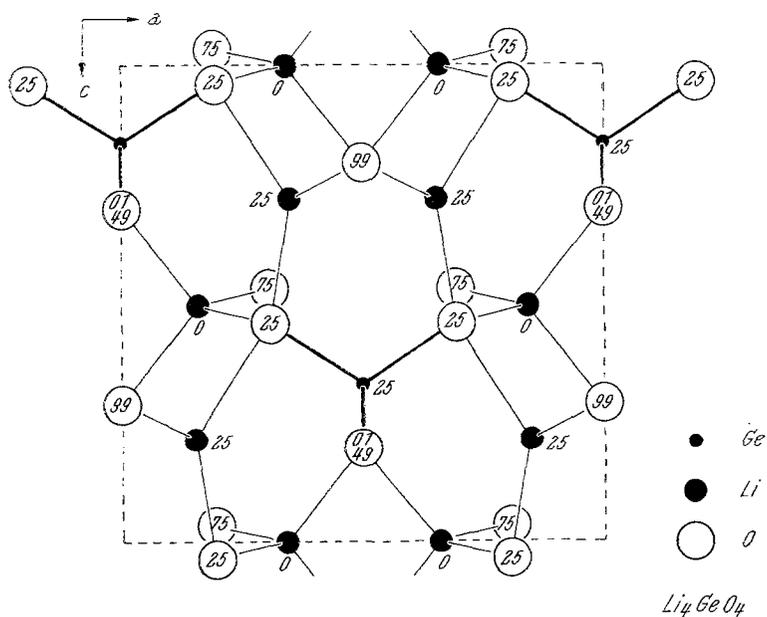
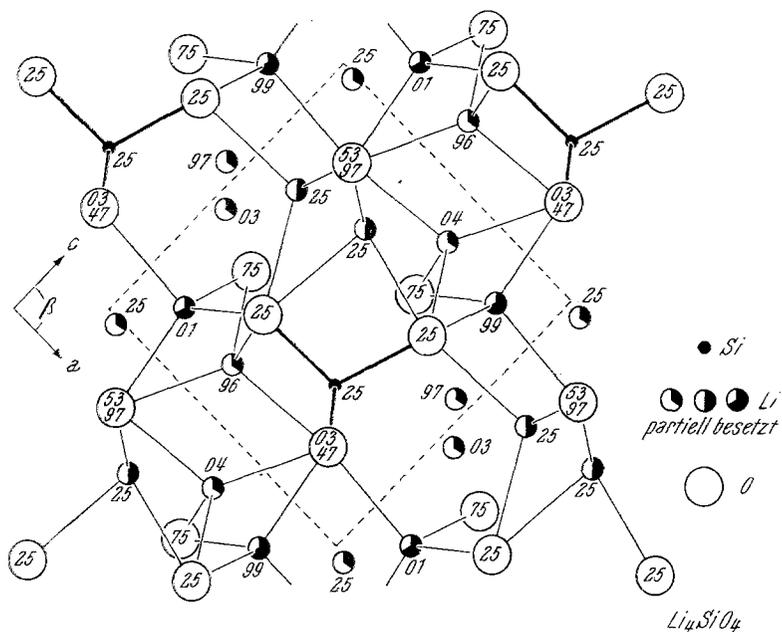


Abb. 4. Ausschnitte aus den Strukturen von  $Li_4SiO_4$  und  $Li_4GeO_4$ , projiziert auf die (010)-Ebene; die Zahlen entsprechen den  $y$ -Koordinaten der Atome in % von  $b$

Als mittlere Li—O-Abstände wurden in  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  für die verschiedenen Koordinationszahlen folgende Werte berechnet: 1,975 [4]; 2,099 [5] und 2,247 [6] Å. Der mittlere Wert für die tetraedrische Sauerstoffumgebung stimmt sehr gut mit dem im Lithiumorthogermanat gefundenen von 1,98 Å überein.

Der mittlere Si—O-Abstand beträgt 1,632 Å und ist praktisch identisch mit dem von *Smith* und *Bailey* angegebenen Durchschnittswert für Silicate mit isolierten  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern<sup>11</sup>.

Für die beobachteten Unterschiede in den Si—O-Abständen besteht ein Zusammenhang mit der elektrostatischen Bindungsstärke<sup>12</sup> der beteiligten Sauerstoffatome. So entsprechen den Abständen von 1,600; 1,637 und 1,652 Å die Bindungsstärken 1,939; 1,994 und 2,072; d. h. eine Bindungsstärke über dem Idealwert 2 führt zu einer Verlängerung des Si—O-Abstandes, während die Bindungsstärke unter 2 durch eine Verkürzung des Abstandes ausgeglichen wird. Die  $[\text{SiO}_4]$ -Gruppe weist innerhalb der Fehlergrenzen ideale Tetraederwinkel auf (Tab. 4); die Standardabweichung für die O—Si—O-Winkel beträgt  $\pm 0,5^\circ$ , für die O—Li—O-Winkel  $\pm 1,3$ – $1,8^\circ$ .

Abb. 4 stellt entsprechende Ausschnitte aus den Strukturen von  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  und  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  dar. Die  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder sind gegenüber der höhersymmetrischen Anordnung der  $[\text{GeO}_4]$ -Tetraeder etwas aus der zur *b*-Achse parallelen Symmetrieebene herausgedreht.

In der Anordnung der Lithiumatome entspricht die zu zwei Dritteln besetzte vierzählige Lage des Silicats einer vollständig besetzten achtzähligen Lage in der doppelt so großen rhombischen Zelle des Germanats. Von den Positionen der zweiten achtzähligen Lage des Germanats ist im Silicat nur die halbe Anzahl in Form einer zweizähligen Lage vertreten, die zur Hälfte statistisch besetzt ist.

Als charakteristischer Unterschied in der Sauerstoffumgebung der Lithiumatome ergibt sich somit eine Erhöhung der mittleren Koordinationszahl beim Silicat gegenüber der rein tetraedrischen Umgebung beim Germanat. Weiters unterscheiden sich die Strukturen wesentlich in der Verknüpfung der  $[\text{XO}_4]$ -Tetraeder mit den  $[\text{LiO}_n]$ -Polyedern. Während nämlich die  $[\text{GeO}_4]$ -Tetraeder nur über gemeinsame Ecken mit den  $[\text{LiO}_4]$ -Tetraedern verbunden sind, weisen die  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder auch gemeinsame Kanten mit den  $[\text{LiO}_n]$ -Polyedern auf.

Die Rechenarbeiten konnten mit der IBM 7040-Rechenanlage des Institutes für numerische Mathematik der Technischen Hochschule Wien durchgeführt werden, wofür wir Herrn Prof. Dr. *H. Stetter* bestens danken. Ferner sind wir der Firma Owens-Illinois, Toledo (USA), für die gewährte Unterstützung zu Dank verpflichtet.

<sup>11</sup> *J. V. Smith* und *S. W. Bailey*, *Acta cryst.* [Kopenhagen] **16**, 801 (1963).

<sup>12</sup> *L. Pauling*, *The nature of the chemical bond*. Cornell University Press, Ithaca, New York, 3. Aufl. 1960.