

## Die Kristallstruktur von $\text{Li}_2\text{GeO}_3$

Von

H. Völlenkle und A. Wittmann

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 28. August 1967)

Die Kristallstruktur von  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  wird mit Hilfe dreidimensionaler *Fourier*-Synthesen und nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt.  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  ist isotyp mit  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  und enthält  $[\text{GeO}_3]^{2-}$ -Ketten (Zweiereinfachkette). Die Gitterparameter der rhombischen Elementarzelle ( $C_{2v}^{12} - \text{Cmc}2_1$ ) betragen:  $a = 9,63_0$ ,  $b = 5,46_5$  und  $c = 4,85_0$  Å. Als mittlere interatomare Abstände wurden erhalten:  $\text{Ge}-\text{O} = 1,74$  und  $\text{Li}-\text{O} = 2,01$  Å.

The crystal structure of  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  has been determined by means of 3-dimensional Fourier syntheses and least-squares method.  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  is isostructural with  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , containing  $[\text{GeO}_3]^{2-}$ -chains ("Zweiereinfachkette"). The lattice parameters of the orthorhombic cell ( $C_{2v}^{12} - \text{Cmc}2_1$ ) are:  $a = 9,63_0$ ;  $b = 5,46_5$  and  $c = 4,85_0$  Å. The average interatomic distances are found to be:  $\text{Ge}-\text{O} = 1,74$  and  $\text{Li}-\text{O} = 2,01$  Å.

### Einleitung

Im Rahmen von vergleichenden strukturechemischen Untersuchungen an Germanaten und Silicaten war eine genaue Strukturbestimmung des Lithiummetagermanats von besonderem Interesse. Diese Verbindung wurde in der Literatur bereits mehrfach beschrieben<sup>1-7</sup>. Mit Hilfe röntgeno-

<sup>1</sup> W. Pugh, J. chem. Soc. [London] **1926**, 2828.

<sup>2</sup> R. Schwarz, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2477 (1929).

<sup>3</sup> R. Schwarz und F. Heinrich, Z. anorg. allgem. Chem. **205**, 43 (1932).

<sup>4</sup> P. P. Budnikow und Ss. G. Tresswjatskij, Dokl. Akad. Nauk SSSR **99**, 761 (1954); Chem. Abstr. **1955**, 12941.

<sup>5</sup> A. N. Lasarew und T. F. Tenischewa, Optika i Spektroskopija **10**, 79 (1961).

<sup>6</sup> M. Krishna Murthy und J. Ip, J. Amer. ceram. Soc. **47**, 328 (1964).

<sup>7</sup> Naohiro Soga, J. Amer. ceram. Soc. **47**, 469 (1964).

graphischer Untersuchungen stellten *Hahn* und *Theune*<sup>8</sup> Isotypie mit dem Lithiummetasilicat fest. Dieser Befund wurde von *Lasarew* und *Tenischewa*<sup>9</sup> an Hand der IR-Spektren für die Mischkristallreihe  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ — $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  bestätigt.

### Experimentelles

Einkristalle des Lithiummetagermanats wurden aus erstarrten homogenen Schmelzen äquimolarer Mengen von  $\text{GeO}_2$  (99,999%, Loba-Chemie; Quarzform) und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (reinst, Merck) gewonnen. Die Indizierung von Einkristall-Aufnahmen führte auf eine rhombische Elementarzelle mit den in Tab. 1 angegebenen Gitterparametern. Die Aufstellung enthält ferner die aus Pulveraufnahmen berechneten Gitterkonstanten für Proben der Mischreihe  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ — $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ . Damit werden zugleich Isotypie und lückenlose Mischbarkeit der beiden Verbindungen sichergestellt.

Tabelle 1. Gitterparameter für Vertreter der Mischkristallreihe  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ — $\text{Li}_2\text{GeO}_3$

Zusammensetzung	$a[\text{Å}]$	$b[\text{Å}]$	$c[\text{Å}]$
$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	9,36	5,39	4,65
$\text{Li}_2(\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25})\text{O}_3$	9,42	5,41	4,70
$\text{Li}_2(\text{Si}_{0,50}\text{Ge}_{0,50})\text{O}_3$	9,49	5,42	4,75
$\text{Li}_2(\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75})\text{O}_3$	9,56	5,44	4,80
$\text{Li}_2\text{GeO}_3$	9,63	5,46	4,85

Aus *Weissenberg*-Aufnahmen um [001] (Nadelachse) und [310]\* wurden die Auslöschungen ( $hkl$ ) nur mit  $h + k = 2n$  sowie ( $h0l$ ) nur mit  $h = 2n$  und  $l = 2n$  festgestellt, in Übereinstimmung mit der für  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  angegebenen Raumgruppe  $C_{2v}^{12}$  —  $Cmc2_1$ .

Die Intensitäten wurden aus verschieden lang belichteten *Weissenberg*-Aufnahmen mittels einer Schwärzungsskala durch visuellen Vergleich ermittelt und auf *Lorentz*-Polarisations-Faktoren korrigiert.

### Bestimmung und Diskussion der Kristallstruktur

Unter Verwendung der für  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  angegebenen Atomparameter<sup>10, 11</sup> wurden zunächst mehrere zweidimensionale *Fourier*-Projektionen parallel [001] und [310] gerechnet. Nach Verfeinerung der Parameter für die

\* Entspricht der [110]-Achse bei pseudohexagonaler Aufstellung<sup>8</sup>:  
 $a_{\text{hex}} \simeq b_{\text{rhomb}} \simeq a_{\text{rhomb}}/\sqrt{3}$ .

<sup>8</sup> *H. Hahn* und *U. Theune*, *Naturwissensch.* **44**, 33 (1957).

<sup>9</sup> *A. N. Lasarew* und *T. F. Tenischewa*, *Optika i Spektroskopija* **13**, 708 (1962).

<sup>10</sup> *H. Seemann*, *Abhandl. dtsh. Akad. Wissensch. Berlin, Kl. Chem., Biol. u. Geol.* **1955**, Nr. 7, 113.

<sup>11</sup> *H. Seemann*, *Acta cryst.* [Kopenhagen] **9**, 251 (1956).

Germanium- und Sauerstoffatome wurden damit  $R$ -Werte von 0,094 bzw. 0,117 erhalten. Eine weitere Verfeinerung der Atomparameter erfolgte durch dreidimensionale *Fourier*-Synthesen mit den  $F_0$ -Werten aus *Weissenberg*-Aufnahmen um [001] der 0.—4. Schichtlinie (Abb. 1 a). Zur

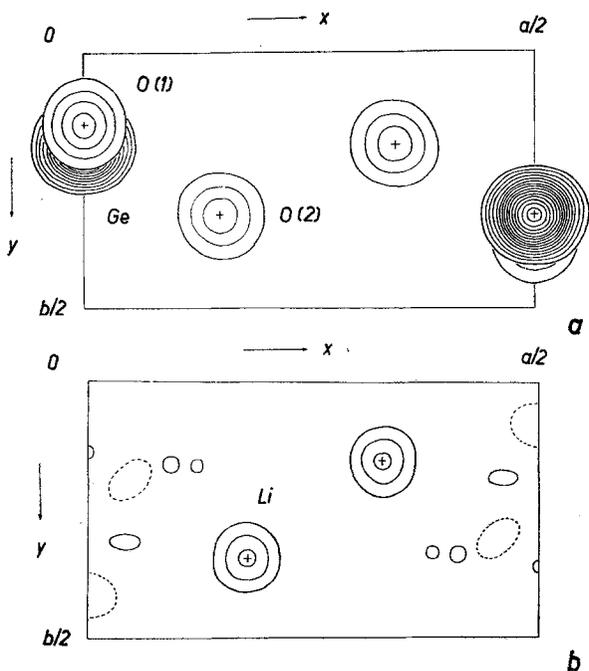


Abb. 1. a) Dreidimensionale *Fourier*-Synthese für  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ ; Lage der Maxima wiedergegeben durch entsprechende Schnitte parallel ( $xy$ ). Die Linien der Elektronendichte sind in Intervallen von  $8e/\text{\AA}^3$  gezeichnet, beginnend mit  $8e/\text{\AA}^3$ ; b) Dreidimensionale Differenz-*Fourier*-Synthese der Form  $(F_0 - F_{cl[\text{GeO}_3]})$ ; Darstellung wie oben, Intervalle jedoch in  $2e/\text{\AA}^3$ , beginnend mit  $2e/\text{\AA}^3$ ; negative Bereiche strichliert

genauen Festlegung der Positionen der Lithiumionen wurde eine dreidimensionale Differenz-Synthese der Form  $(F_0 - F_{cl[\text{GeO}_3]})$  durchgeführt (Abb. 1 b). Schließlich wurde eine Verfeinerung der Atomparameter nach der Methode der kleinsten Quadrate [Gewichtschema<sup>12</sup>:  $w = 1/(35 + |F_0| + 0,015 |F_0|^2)$ ] angeschlossen, deren Ergebnisse in bester Übereinstimmung mit den aus den *Fourier*-Synthesen erhaltenen Werten stehen (Tab. 2). Gegenüber den aus den zweidimensionalen *Fourier*-Synthesen berechneten

<sup>12</sup> D. W. J. Cruickshank, Errors in Least-squares-Methods, in: Computing Methods in Crystallography, herausgeg. von J. S. Rollett, Pergamon Press, Oxford 1965, 112.

$R$ -Werten wurde nunmehr ein verbesserter Wert von 0,074 für alle beobachteten Strukturamplituden erhalten (Tab. 3)\*.

Wie das Lithiummetasilicat stellt auch das Lithiummetagermanat eine Kettenstruktur dar, welche aus parallel zur  $c$ -Achse verlaufenden Zweier-einfachketten<sup>13</sup> aufgebaut ist (Abb. 2 b).

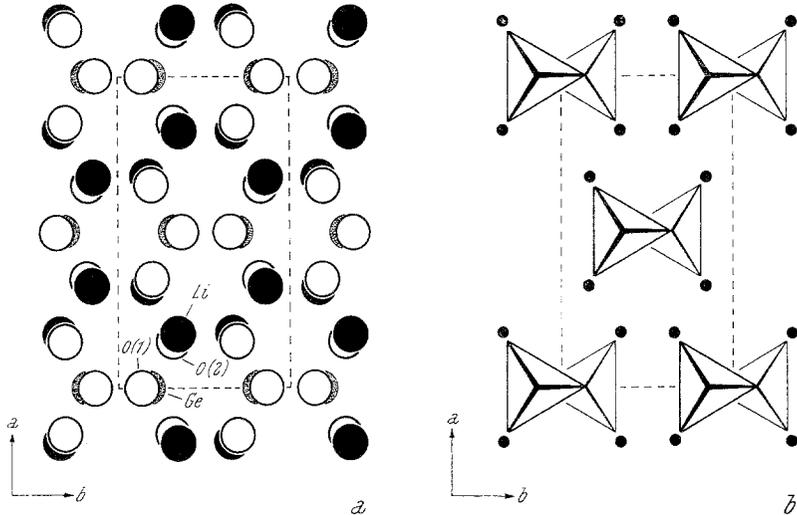


Abb. 2. Projektion der Elementarzelle von  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  auf (001); aus a) geht die pseudohexagonale Symmetrie, aus b) die kettenförmige Anordnung der  $[\text{GeO}_4]$ -Tetraeder deutlich hervor

Die von *McDonald* und *Cruickshank*<sup>14</sup> diskutierte strukturelle Beziehung zwischen  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{ZnS}$  (Wurtzit-Typ) ist beim Lithiummeta-

Tabelle 2. Atomparameter und Temperaturkoeffizienten für  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ . Raumgruppe  $C_{2v}^{12} - Cmc2_1$

Atom	Punktlage	$x$	$\sigma_x$	$y$	$\sigma_y$	$z$	$\sigma_z$	$B$
Li	8 (b)	0,176	0,003	0,345	0,005	0,005	0,007	0,50
Ge	4 (a)	0		0,1787	0,0006	0,5		0,43
O(1)	4 (a)	0		0,140	0,004	0,835	0,006	0,50
O(2)	8 (b)	0,152	0,002	0,318	0,003	0,412	0,004	0,60

\* Die für die oben genannte Differenz-Synthese erforderlichen Strukturamplituden — ohne Berücksichtigung der Lithiumionen — ergaben hingegen den merklich höheren  $R$ -Wert von 0,108.

<sup>13</sup> *F. Liebau*, Z. physik. Chem. [Leipzig] **206**, 73 (1956).

<sup>14</sup> *W. S. McDonald* und *D. W. J. Cruickshank*, Acta cryst. [Kopenhagen] **22**, 37 (1967).

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden für  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ 

$h$	$k$	$l$	$ F_0 $	$ F_c $	$h$	$k$	$l$	$ F_0 $	$ F_c $	$h$	$k$	$l$	$ F_0 $	$ F_c $
2	0	0	116	116	3	3	1	14	13	7	3	2	44	47
4	0	0	67	84	3	5	1	33	34	7	5	2	33	34
6	0	0	126	136	4	2	1	73	71	8	0	2	55	54
8	0	0	79	77	4	4	1	82	74	8	2	2	31	35
10	0	0	54	51	4	6	1	29	31	9	1	2	26	28
12	0	0	62	62	5	1	1	63	66	9	3	2	61	55
1	1	0	52	51	5	3	1	23	22	10	0	2	47	42
3	1	0	87	87	5	5	1	22	25	10	2	2	29	27
5	1	0	47	44	6	2	1	44	51	11	1	2	17	17
7	1	0	32	31	6	4	1	47	50	0	2	3	89	89
9	1	0	57	42	7	1	1	64	76	0	4	3	74	73
11	1	0	22	26	7	3	1	24	22	1	1	3	78	80
0	2	0	108	104	7	5	1	30	30	1	5	3	38	37
2	2	0	48	54	8	2	1	34	36	2	2	3	68	65
4	2	0	42	40	8	4	1	40	42	2	4	3	60	58
6	2	0	73	68	9	1	1	48	48	3	1	3	88	95
8	2	0	57	42	10	2	1	49	45	3	5	3	50	47
1	3	0	67	78	10	4	1	42	50	4	2	3	68	63
3	3	0	128	133	11	1	1	36	32	4	4	3	58	56
5	3	0	75	75	0	2	2	70	71	5	1	3	68	66
7	3	0	57	54	0	4	2	22	21	5	5	3	29	32
9	3	0	80	75	0	6	2	59	53	6	2	3	64	68
11	3	0	53	50	1	1	2	36	28	6	4	3	62	59
0	4	0	45	41	1	3	2	64	60	7	1	3	64	61
2	4	0	19	22	1	5	2	38	44	8	2	3	39	45
1	5	0	35	37	2	0	2	70	73	8	4	3	38	43
3	5	0	69	58	2	2	2	54	47	9	1	3	63	58
5	5	0	33	39	2	6	2	40	36	10	2	3	39	42
0	6	0	70	70	3	1	2	57	51	0	2	4	42	34
2	6	0	48	44	3	3	2	80	90	1	1	4	28	27
4	6	0	42	38	3	5	2	42	51	1	3	4	58	56
6	6	0	55	57	4	0	2	62	65	1	5	4	41	41
0	2	1	68	63	4	2	2	45	42	2	0	4	63	61
0	4	1	63	59	4	6	2	32	34	2	2	4	44	39
1	1	1	115	105	5	1	2	26	27	3	3	4	48	46
1	3	1	37	31	5	3	2	54	55	3	5	4	26	31
1	5	1	34	34	5	5	2	38	40	4	0	4	62	66
2	2	1	74	65	6	0	2	80	91	4	2	4	41	41
2	4	1	79	70	6	2	2	53	51	5	3	4	45	42
2	6	1	34	31	7	1	2	22	22	6	0	4	48	48
3	1	1	68	70										

germanat noch stärker ausgeprägt. Ersetzt man in der ZnS-Struktur zwei Drittel der Zinkatome durch Lithium- und ein Drittel durch Germaniumatome sowie die Schwefel- durch Sauerstoffatome, so gelangt man zu

einer idealisierten Form des  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ . Die Abweichung von der hexagonalen Symmetrie wird durch die geordnete Verteilung der Lithium- und Germaniumatome herbeigeführt. Der Grad der Abweichung hängt dagegen von den Unterschieden in den Bindungslängen  $\text{Li—O}$  bzw.  $\text{Ge—O}$  ab und ist daher beim Lithiumgermanat geringer als beim Natriummetasilicat (Abb. 2 a). Hingegen kommt der pseudo-hexagonale Charakter bei  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  in den Intensitäten stärker zum Ausdruck, da Natrium und Silicium ein vergleichbares Streuvermögen aufweisen.

In Tab. 4 wird eine Übersicht der interatomaren Abstände und Winkel gegeben, deren Mittelwerte mit den Literaturwerten gut übereinstimmen. Auffallend ist der unterschiedliche Abstand (1,64 bzw. 1,92 Å) des Brückensauerstoffatoms O(1) von den beiden benachbarten Germaniumatomen (Abb. 3). Auch in der Struktur von  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  werden zwei verschieden große  $\text{Si—O}$ -Abstände zum Brückensauerstoffatom angegeben (1,55 und 1,65 Å)<sup>11</sup>. Ein

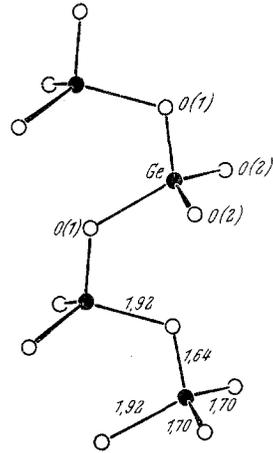


Abb. 3. Zweiereinfachkette in  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  mit interatomaren Abständen [Å]

Tabelle 4. Interatomare Abstände und Winkel für  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$

Ge — O(1) 1,64 ± 0,03 Å	Li — O(1)'' 2,19 ± 0,06 Å
— O(1)' 1,92 ± 0,03 Å	— O(2) 1,99 ± 0,06 Å
— O(2) 1,70 ± 0,03 Å	— O(2)'' 1,91 ± 0,06 Å
— O(2)' 1,70 ± 0,03 Å	— O(2)''' 1,93 ± 0,06 Å
Mittelwert 1,74 Å	Mittelwert 2,01 Å
O(1) — O(1)' 2,87 ± 0,05 Å	O(1)'' — O(2) 3,30 ± 0,05 Å
— O(2) 2,70 ± 0,05 Å	— O(2)'' 3,32 ± 0,05 Å
— O(2)' 2,70 ± 0,05 Å	— O(2)''' 3,38 ± 0,05 Å
O(1)' — O(2) 2,92 ± 0,05 Å	O(2) — O(2)'' 3,14 ± 0,05 Å
— O(2)' 2,92 ± 0,05 Å	— O(2)''' 3,16 ± 0,05 Å
O(2) — O(2)' 2,93 ± 0,05 Å	O(2)'' — O(2)''' 3,32 ± 0,05 Å
Mittelwert 2,84 Å	Mittelwert 3,27 Å
O(1) — Ge — O(0)' 107,3 ± 1,7°	O(1)'' — Li — O(2) 104,2 ± 2,8°
— O(2) 107,8 ± 1,7°	— O(2)'' 108,1 ± 2,8°
— O(2)' 107,8 ± 1,7°	— O(2)''' 109,8 ± 2,8°
O(1)' — Ge — O(2) 107,5 ± 1,7°	O(2) — Li — O(2)'' 106,9 ± 2,8°
— O(2)' 107,5 ± 1,7°	— O(2)''' 107,2 ± 2,8°
O(2) — Ge — O(2)' 118,4 ± 1,7°	O(2)'' — Li — O(2)''' 119,5 ± 2,8°
Mittelwert 109,4°	Mittelwert 109,3°
	Ge — O(1) — Ge' 122,1 ± 1,9°

ähnliches Ergebnis wurde ferner für ein Brückensauerstoffatom in der Struktur des Benitoit-ähnlichen  $\text{BaGe}[\text{Ge}_3\text{O}_9]$  gefunden (1,64 und 1,90 Å)<sup>15</sup>.

Berechnet man für die Sauerstoffatome die elektrostatische Bindungsstärke nach *Pauling*, so erhält man für das Sauerstoffatom O(2) den Wert  $1\frac{3}{4}$  (3 Li + 1 Ge; *K. Z.* = 4), während sich für das Brückensauerstoffatom O(1) der relativ große Wert von  $2\frac{1}{2}$  (2 Li + 2 Ge; *K. Z.* = 4) ergibt. Dementsprechend liegen die mittleren Ge—O(1)- und Li—O(1)-Abstände mit 1,78 bzw. 2,19 Å merklich über dem Gesamtmittel für Ge—O = 1,74 und Li—O = 2,01 Å.

Der Ge—O—Ge-Winkel ist bei  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  mit  $122^\circ$  kleiner als beim entsprechenden Silicat  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  ( $134^\circ$ ). Ähnlich kleine Ge—O—Ge-Winkel wurden auch bei folgenden Metagermanaten gefunden:  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$  ( $110^\circ$ )<sup>16</sup>,  $\text{CuGeO}_3$  ( $113^\circ$ )<sup>17</sup> und h- $\text{BaGeO}_3$  ( $110^\circ$ )<sup>18</sup>.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny*, Wien, sprechen wir für die Förderung dieser Arbeit unseren aufrichtigsten Dank aus. Die Rechenarbeiten wurden mit der IBM 7040-Rechenanlage des Institutes für numerische Mathematik der Technischen Hochschule Wien durchgeführt, wofür wir Herrn Prof. Dr. *H. Stetter* bestens danken.

Ferner sind wir der Firma Owens, Illinois, für die gewährte Unterstützung zu Dank verpflichtet.

<sup>15</sup> *C. Robbins, A. Perloff und S. Block, J. Res. Natl. Bur. Standards* **70 A**, 385 (1966).

<sup>16</sup> *Y. Ginetti, Bull. Soc. Chim. Belg.* **63**, 460 (1954).

<sup>17</sup> *H. Völlenklee, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem.* **98**, 1352 (1967).

<sup>18</sup> *W. Hilmer, Acta cryst. [Kopenhagen]* **15**, 1101 (1962).