

## Die Kristallstruktur der Verbindung $\text{Li}_6[\text{Si}_2\text{O}_7]$

Von

**H. Völlenkke, A. Wittmann und H. Nowotny**

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 2. September 1968)

Die Kristallstruktur von  $\text{Li}_6[\text{Si}_2\text{O}_7]$  wird mit Hilfe von Patterson-Projektionen und dreidimensionalen Fourier-Synthesen sowie nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Die Gitterparameter der tetragonalen Elementarzelle ( $P\bar{4}2_1m-D_{2d}^3$ ) betragen:  $a = 7,715$ ;  $c = 4,88 \text{ \AA}$ . Die Verbindung zählt zu den Sorosilicaten mit isolierten  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Gruppen. Die Lithiumionen weisen gegenüber Sauerstoff die Koordinationszahlen 4 und 5 auf. Als mittlere Abstände [ $\text{\AA}$ ] wurden ermittelt: Si—O : 1,64 Li—O : 1,95 [4] und 2,18 [5].

### *The Crystal Structure of $\text{Li}_6[\text{Si}_2\text{O}_7]$*

The crystal structure of  $\text{Li}_6[\text{Si}_2\text{O}_7]$  has been determined by means of Patterson projections, 3-dimensional Fourier syntheses and the least-squares method. The lattice parameters of the tetragonal unit cell ( $P\bar{4}2_1m-D_{2d}^3$ ) are  $a = 7.715$  and  $c = 4.88 \text{ \AA}$ . The compound belongs to the Sorosilicates having isolated  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -groups. The coordination numbers of the lithium ions are 4 and 5. The average interatomic distances were found to be: Si—O : 1.64  $\text{\AA}$ ; Li—O : 1.95 [4] and 2.18 [5]  $\text{\AA}$ .

In dem kürzlich strukturell aufgeklärten Lithiumorthosilicat  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  treten die Lithiumionen bemerkenswerterweise mit den Koordinationszahlen 4, 5 und 6 auf<sup>1</sup>. Vor einiger Zeit<sup>2</sup> gelang die Darstellung eines weiteren lithiumreichen Silicats der Zusammensetzung  $3 \text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ ; die vollständige Strukturaufklärung dieser Verbindung war in diesem Zusammenhang von besonderem Interesse.

<sup>1</sup> H. Völlenkke, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **99**, 1360 (1968).

<sup>2</sup> A. Wittmann, Fortschr. Mineralog. **43**, 230 (1966).

### Experimenteller Teil

Die Verbindung läßt sich durch Abschrecken einer Schmelze der molaren Zusammensetzung  $\text{Li}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 3 : 2$  von  $1300^\circ\text{C}$  auf Raumtemp. erhalten. Langsames Abkühlen der Schmelze führt ebenso wie eine nachträgliche Wärmebehandlung der abgeschreckten Schmelze (z. B. bei  $900^\circ\text{C}$ ) stets zur Bildung eines Gemenges von  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ . *Rieke* und *Endell*<sup>3</sup> haben die Existenz einer Verbindung  $3 \text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$  auf Grund mikroskopischer Untersuchungen einer langsam erstarrten Schmelze dieser Zusammensetzung angenommen. Beim langsamen Abkühlen derartiger Schmelzen entsteht jedoch, wie auch *Jaeger* und *van Klooster*<sup>4</sup> bereits feststellten, ein Gemenge von Lithiumortho- und -metasilicat.

Aus der abgeschreckten Schmelze konnten brauchbare Einkristalle isoliert werden. Mit Hilfe von Einkristall-Aufnahmen um  $[100]$  und  $[001]$  mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung wurde eine tetragonale Elementarzelle ermittelt. Die einzige beobachtete Auslöschung:  $(h00)$  nur mit  $h = 2n$ , ergibt als wahrscheinliche Raumgruppe  $\text{P}\bar{4}2_1\text{m} - \text{D}_{2d}^3$ . Aus Pulveraufnahmen wurden folgende Gitterparameter errechnet:

$$\begin{aligned} a &= 7,715 \text{ \AA}, \\ c &= 4,88 \text{ \AA} \text{ mit} \\ c/a &= 0,633. \end{aligned}$$

Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten  $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $D_{\text{pykn}} = 2,39$  und  $D_{\text{R}\bar{6}} = 2,40 \text{ g/cm}^3$ ).

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von  $\text{Li}_6[\text{Si}_2\text{O}_7]$  bis  $\sin^2\vartheta \leq 0,5$  ( $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung)

$(hkl)$	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Int., ber.	Int., beob.	$(hkl)$	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Int., ber.	Int., beob.
(110)	20,0	20,1	12	m	(213)	274,5	276,1	8	} m
(101)	34,9	35,1	26	mst	(431)	274,6		2	
(111)	44,9	45,0	52	st	(520)	289,5	288,7	13	m
(210)	49,9	49,8	100	sst	(422)	299,5	299,8	2	s
(211)	74,9	75,1	21	mst	(440)	319,5	319,2	6	ms
(002)	99,8	100,7	30	st	(313)	324,4	325,7	9	m
(311)	124,8	124,9	19	mst	(323)	354,4	355,5	6	ms
(212)	149,7	150,2	11	m	(522)	389,4	391,7	6	} m — d
(321)	154,7	155,2	13	m	(413)	394,3		2	
(400)	159,7	160,3	23	mst	(611)	394,4		4	
(222)	179,7	179,9	2	} m	(333)	404,3	404,6	2	s
(330)	179,7		6		(442)	419,3	421,8	3	} ms
(401)	184,7	184,0	2	s	(621)	424,3		1	
(302)	189,7	189,4	3	s	(433)	474,2	473,8	1	} s
(113)	244,6	245,5	3	s	(631)	474,3		2	
(402)	259,6	260,7	7	} m	(314)	499,1	500,0	1	} s
(203)	264,5		1		(710)	499,2		1	

<sup>3</sup> R. Rieke und K. Endell, Sprechsaal Keramik 43, 683 (1910).

<sup>4</sup> F. M. Jaeger und H. S. van Klooster, Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam Verslag 22, 900 (1913/14).

Zur Charakterisierung dieser Verbindung wird in Tab. 1 die Auswertung eines Debyeogramms bis  $\sin^2\theta = 0,5$  wiedergegeben. Die Ermittlung der Intensitäten erfolgte aus Weissenberg-Aufnahmen um  $[100]$  der 0. bis 5. Schichtlinie (CuK-Strahlung) durch visuellen Vergleich mit einer geeichten Schwärzungsskala. Wie üblich, wurden die Intensitäten auf Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigiert.

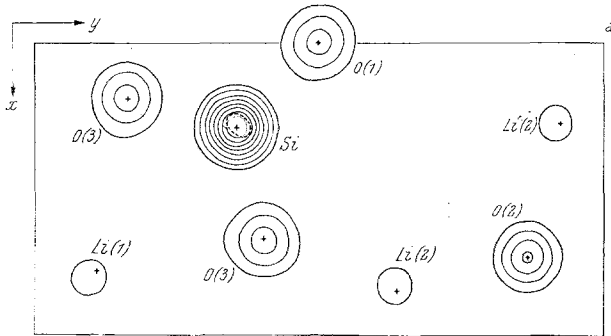


Abb. 1 a

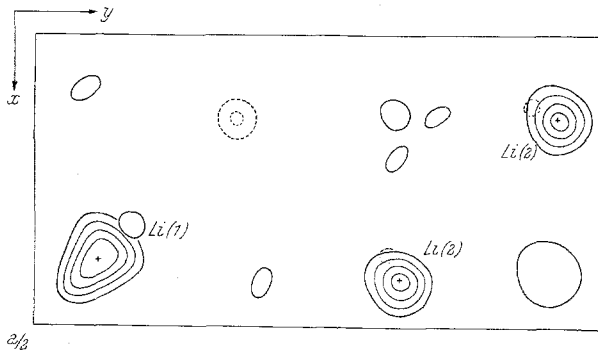


Abb. 1 b

Abb. 1. a) Dreidimensionale Fourier-Synthese für  $\text{Li}_6[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ; Lage der Maxima wiedergegeben durch entsprechende Schnitte  $\rho(x y z_i)$  mit  $0 < z_i < 1/2$ ; die Linien der Elektronendichte sind in Intervallen von  $5 e/\text{\AA}^3$  eingezeichnet; negative Bereiche strichliert. b) Dreidimensionale Differenz-Fourier-Synthese ( $F_0 - F_c[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ); Darstellung wie oben, Intervalle jedoch in  $0,5 e/\text{\AA}^3$ , beginnend mit  $1 e/\text{\AA}^3$

Da sich die Verbindung an Luft durch die Einwirkung von Wasserdampf und Kohlendioxid langsam zersetzt, mußte der Einkristall während der Aufnahmen durch einen Lacküberzug vor dem Angriff der Atmosphäre geschützt werden.

#### Bestimmung der Kristallstruktur

Die Positionen der Silicium- und Sauerstoffatome in der Elementarzelle konnten aus Patterson-Projektionen auf die  $(xy)$ - und  $(yz)$ -Ebene abgeleitet

Tabelle 2. Atomparameter und Temperaturkoeffizienten für  $\text{Li}_6[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ; Werte in Klammern geben die mittlere Abweichung der letzten Stellen an

Atom	Punktlage	$x$	$y$	$z$	$B$
Si	4 (e)	0,3563 (7)	0,8563 (7)	0,8242 (7)	0,33 (8)
O (1)	4 (d)	0	0,5	0,3043 (31)	0,88 (26)
O (2)	4 (e)	0,3675 (20)	0,8675 (20)	0,1549 (19)	0,81 (16)
O (3)	8 (f)	0,0969 (10)	0,1644 (12)	0,2915 (16)	1,36 (15)
Li (1)	4 (e)	0,1078 (46)	0,6078 (46)	0,6862 (53)	0,96 (41)
Li (2)	8 (f)	0,0760 (28)	0,1390 (31)	0,7004 (45)	1,62 (32)

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden für  $\text{Li}_6[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ; nicht beobachtete, mit einem statistischen Wert eingesezte Reflexe sind mit einem \* gekennzeichnet

$h$	$k$	$l$	$ F_0 $	$ F_c $	$h$	$k$	$l$	$ F_0 $	$ F_c $
0	0	1	9,8	9,6	0	5	4	7,1	1,2*
0	0	2	81,6	89,9	0	5	5	5,5	3,5*
0	0	3	4,8	6,2*	0	6	0	27,9	23,1
0	0	4	7,1	2,6*	0	6	1	5,8	9,0*
0	0	5	7,0	6,5*	0	6	2	12,0	12,3
0	0	6	24,8	25,9	0	6	3	16,6	15,8
0	1	1	22,6	23,3	0	6	4	6,9	4,3*
0	1	2	3,7	0,5*	0	7	1	17,0	17,6
0	1	3	9,7	9,9	0	7	2	7,1	10,0*
0	1	4	7,2	7,9*	0	7	3	7,4	5,0*
0	1	5	6,9	3,6*	0	7	4	12,7	12,2
0	1	6	5,9	3,0*	0	8	0	22,6	23,6
0	2	0	2,7	1,8*	0	8	1	6,8	7,9*
0	2	1	11,8	10,3	0	8	2	7,1	11,9*
0	2	2	4,1	2,5*	0	8	3	13,7	13,1
0	2	3	14,5	15,2	0	9	1	6,0	2,8*
0	2	4	7,2	3,2*	0	9	2	5,9	10,0*
0	2	5	6,8	7,9*	1	1	0	15,0	17,5
0	2	6	5,3	2,6*	1	1	1	35,1	38,4
0	3	1	6,1	4,1	1	1	2	3,7	2,3*
0	3	2	22,8	21,3	1	1	3	27,1	24,9
0	3	3	5,5	0,7*	1	1	4	11,4	11,5*
0	3	4	27,0	24,6	1	1	5	7,1	5,5
0	3	5	7,4	8,0*	1	1	6	11,1	10,4
0	4	0	67,5	73,9	1	2	0	48,9	56,4
0	4	1	16,3	15,5	1	2	1	23,6	23,2
0	4	2	39,4	38,5	1	2	2	26,1	24,0
0	4	3	23,6	21,8	1	2	3	33,4	31,6
0	4	4	7,2	6,9*	1	2	4	8,8	10,2
0	4	5	6,6	5,5*	1	2	5	10,4	12,1
0	5	1	5,2	4,2*	1	2	6	13,9	15,3
0	5	2	5,6	0,7*	1	3	0	3,5	0,1*
0	5	3	7,4	5,7*	1	3	1	29,8	28,7

Fortsetzung (Tabelle 3)

$h$	$k$	$l$	$ F_0 $	$ F_c $	$h$	$k$	$l$	$ F_0 $	$ F_c $
1	3	2	8,6	7,0	2	4	3	5,8	3,3*
1	3	3	37,2	35,9	2	4	4	12,6	12,8
1	3	4	11,6	12,7	2	4	5	6,0	4,7*
1	3	5	19,2	17,9	2	5	0	47,7	55,2
1	4	0	5,8	6,2	2	5	1	18,1	16,7
1	4	1	12,0	12,9	2	5	2	31,5	30,2
1	4	2	14,9	14,8	2	5	3	24,1	22,4
1	4	3	17,9	19,3	2	5	4	6,5	7,5*
1	4	4	17,2	17,9	2	5	5	4,7	7,2*
1	4	5	11,5	11,6	2	6	0	5,7	9,0*
1	5	0	5,0	0,1*	2	6	1	5,8	11,1*
1	5	1	23,0	20,8	2	6	2	5,9	9,2*
1	5	2	8,2	8,2	2	6	3	11,6	11,1
1	5	3	14,3	12,4	2	6	4	6,4	10,1*
1	5	4	13,5	11,0	2	7	0	7,2	12,2*
1	5	5	5,3	7,8*	2	7	1	7,1	5,8*
1	6	0	26,8	23,1	2	7	2	16,3	11,9
1	6	1	27,2	25,2	2	7	3	6,9	10,4*
1	6	2	11,4	11,0	2	7	4	9,1	8,5
1	6	3	22,3	21,6	2	8	0	6,6	0,4*
1	6	4	6,8	6,1*	2	8	1	6,4	11,1*
1	7	0	22,9	22,0	2	8	2	13,6	11,8
1	7	1	7,4	8,9*	2	8	3	4,9	6,0*
1	7	2	7,1	12,0*	2	9	0	29,0	30,2
1	7	3	17,0	15,2	2	9	1	9,5	9,4
1	7	4	6,1	7,1*	2	9	2	16,3	16,8
1	8	0	6,8	6,8*	3	3	0	39,5	40,6
1	8	1	6,7	9,3*	3	3	1	17,4	16,0
1	8	2	7,0	4,0*	3	3	2	20,4	18,9
1	8	3	18,0	17,6	3	3	3	29,1	25,4
1	9	0	5,4	5,8*	3	3	4	6,9	10,0*
1	9	1	5,8	7,7*	3	3	5	11,6	10,8
1	9	2	11,0	9,4	3	4	0	5,5	5,6*
2	2	0	2,9	5,3*	3	4	1	14,2	13,5
2	2	1	3,3	2,8*	3	4	2	10,3	11,4
2	2	2	14,9	13,9	3	4	3	12,5	12,0
2	2	3	5,2	0,4*	3	4	4	13,3	14,1
2	2	4	17,1	19,4	3	4	5	9,9	9,7
2	2	5	6,4	10,8*	3	5	0	6,4	5,7*
2	2	6	10,3	11,2	3	5	1	15,4	13,6
2	3	0	3,6	2,0*	3	5	2	6,9	1,2*
2	3	1	28,4	27,2	3	5	3	12,2	10,3
2	3	2	4,6	5,1*	3	5	4	6,9	5,8*
2	3	3	31,8	29,7	3	6	0	6,9	6,9*
2	3	4	7,2	10,0*	3	6	1	14,9	17,0
2	3	5	13,4	14,2	3	6	2	7,0	8,9*
2	4	0	15,1	14,9	3	6	3	15,9	15,5
2	4	1	4,6	2,8*	3	6	4	5,6	9,9*
2	4	2	14,8	14,9	3	7	0	29,6	27,5

Fortsetzung (Tabelle 3)

<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 $
3	7	1	12,0	13,0	4	6	4	8,6	7,8
3	7	2	15,9	14,2	4	7	0	7,4	0,5*
3	7	3	23,0	21,6	4	7	1	7,2	7,6*
3	8	0	7,0	2,9*	4	7	2	12,6	13,8
3	8	1	6,7	5,1*	4	7	3	6,4	1,5*
3	8	2	5,9	7,7*	4	8	0	11,8	11,6
3	8	3	9,9	9,7	4	8	1	11,2	16,4
3	9	0	4,9	6,0*	4	8	2	5,8	5,3*
3	9	1	5,5	3,2*	4	9	0	7,6	11,2
4	4	0	50,1	55,9	5	5	0	17,4	16,2
4	4	1	16,0	16,9	5	5	1	20,3	18,5
4	4	2	28,5	30,3	5	5	2	14,3	14,9
4	4	3	14,9	15,5	5	5	3	6,6	7,4*
4	4	4	6,9	6,1*	5	5	4	11,3	12,4
4	4	5	4,8	2,6*	5	6	0	24,0	26,1
4	5	0	6,4	6,8*	5	6	1	9,7	10,2
4	5	1	10,4	10,2	5	6	2	12,9	13,8
4	5	2	6,7	4,0*	5	6	3	18,4	17,1
4	5	3	15,1	15,1	5	7	0	6,5	1,1*
4	5	4	6,0	5,4*	5	7	1	6,3	6,2*
4	6	0	6,7	10,0*	5	7	2	6,7	5,8*
4	6	1	6,7	9,6*	5	7	3	9,0	11,1
4	6	2	6,5	9,4*	5	8	0	11,4	12,7
4	6	3	15,6	15,1	5	8	1	10,4	10,6

werden. Die Verfeinerung der Si- und O-Parameter erfolgte mit Hilfe von dreidimensionalen Fourier-Synthesen sowie durch 3 Zyklen einer Ausgleichsrechnung und ergab einen *R*-Wert von 0,128.

Die ungefähre Lage der Lithiumionen ist bereits aus der Fourier-Synthese ersichtlich (Abb. 1 a); durch eine dreidimensionale Differenz-Fourier-Synthese der Form ( $F_0 - F_{c[Si,O]}$ ) lassen sich diese Positionen nunmehr genau festlegen (Abb. 1 b). Unter Berücksichtigung der Lithiumatome konnte der *R*-Wert für die beobachteten Reflexe auf 0,077 verbessert werden.

Da auf den Aufnahmen nur 56% der im Bereiche der  $CuK_{\alpha}$ -Strahlung liegenden Reflexe beobachtbar waren, wurde die Verfeinerung der Kristallstruktur durch eine Ausgleichsrechnung unter Einbeziehung der nicht beobachteten Reflexe fortgesetzt. Die Strukturparameter der nicht beobachteten Reflexe wurden mit zwei Dritteln des eben noch feststellbaren Wertes innerhalb des jeweiligen  $\sin^2\theta$ -Bereiches in Rechnung gestellt<sup>5</sup>.

Für die beobachteten Reflexe wurde die Gewichtsfunktion nach Hughes<sup>6</sup> eingesetzt; alle nicht beobachteten Reflexe erhielten konstantes Gewicht, das so gewählt wurde, daß der Mittelwert von  $w \cdot \Delta^2$  unverändert bleibt\*. Durch diese weitere Verfeinerung (4 Zyklen) konnten die Standardabweichungen der Atomparameter im Mittel um den Faktor 0,86 verkleinert werden. Unter Einbeziehung der nicht beobachteten Reflexe beträgt der *R*-Wert 0,146, der

\*  $w = \text{Gewicht}$ ;  $\Delta^2 = (|F_0| - |F_c|)^2$

<sup>5</sup> J. A. Ibers, Acta cryst. [Kopenhagen] **9**, 652 (1956).

<sup>6</sup> E. W. Hughes, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1737 (1941).

gewichtete  $R$ -Wert 0,116\*. In Tab. 2 sind die gefundenen Atomparameter angegeben; Tab. 3 zeigt einen Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturamplituden.

Diskussion der Kristallstruktur

Die Kristallstruktur der Verbindung geht aus Abb. 2 hervor. Die gefundene Struktur bestätigt die auf Grund der Zusammensetzung

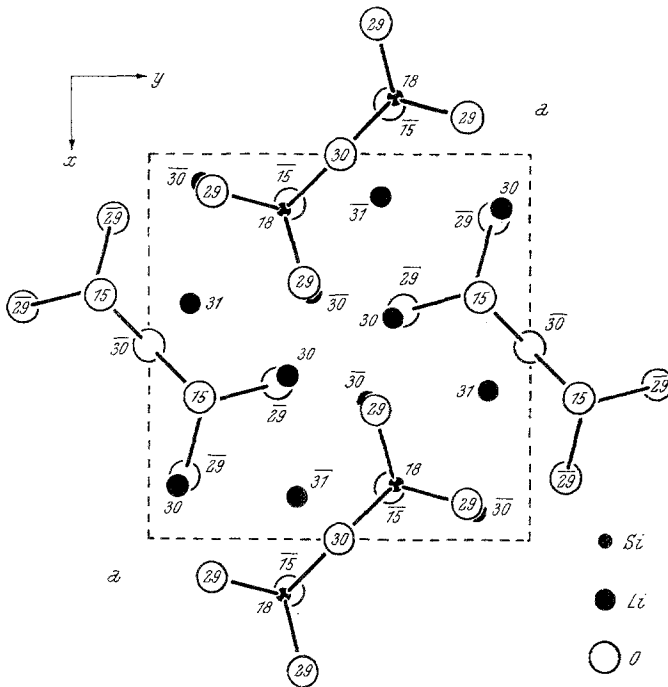


Abb. 2. Kristallstruktur von  $\text{Li}_6[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , projiziert auf die (001)-Ebene, mit eingezeichneten Si—O-Bindungen

nahegelegte Formulierung der Verbindung als Sorosilicat mit isolierten  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Gruppen. Diese Anionen sind räumlich in gleicher Weise angeordnet wie im Mineral Äkermanit,  $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , ( $a = 7,84; c = 5,01 \text{ \AA}$ )<sup>7,8</sup>.

Wie aus Tab. 4 ersichtlich, treten in den Si—O-Abständen bemerkenswerte Unterschiede auf, und zwar beträgt der Abstand zum Brückensauerstoffatom 1,688 Å, zu den endständigen O-Atomen dagegen 1,619 und zweimal 1,625 Å. Zur Deutung der Unterschiede in den Abständen

\*  $R = [\Sigma w \cdot (|F_0| - |F_c|)^2 / \Sigma w \cdot |F_0|^2]^{1/2}$ .

<sup>7</sup> K. W. Andrews, Mineralog. Magaz. 28, 374 (1948).

<sup>8</sup> G. Ervin und E. F. Osborn, Amer. Mineralogist 34, 717 (1949).

kann, ebenso wie bei anderen untersuchten Silicaten<sup>1</sup> und Germanaten<sup>9-11</sup>, die elektrostatische Bindungsstärke der O-Atome mit Erfolg herangezogen werden. Die den obigen Abständen entsprechenden Werte betragen 2,40; 1,90 und 1,95. Dieser Befund steht im Einklang mit anderen experimentellen Ergebnissen, wonach in Strukturen, die über Sauerstoffatome verknüpfte  $[XO_4]$ -Tetraeder enthalten ( $X = Si, P, As, S$ ), die Abstände zu den endständigen O-Atomen kürzer sind als zu den Brückensauerstoffatomen<sup>12</sup>.

Tabelle 4. Interatomare Abstände und Winkel (in Å und Grad) für  $Li_6[Si_2O_7]$

Si—O(1)	$1,688 \pm 0,027$	O(1)—Si—O(2)	$107,5 \pm 1,3$
—O(2)	$1,619 \pm 0,026$	—O(3,3')	$108,8 \pm 1,2$
—O(3)	$1,625 \pm 0,017$	O(2)—Si—O(3,3')	$112,5 \pm 1,1$
—O(3')	$1,625 \pm 0,017$	O(3)—Si—O(3')	$106,5 \pm 1,1$
Mittelwert	1,639	Si—O(1)—Si	$136,4 \pm 1,7$
Li(1)—O(1)	$2,204 \pm 0,062$	O(1)—Li(1)—O(2,2')	$90,8 \pm 2,4$
—O(2)	$2,019 \pm 0,061$	—O(3,3')	$118,7 \pm 2,6$
—O(2')	$2,019 \pm 0,061$	O(2)—Li(1)—O(2')	$91,5 \pm 2,6$
—O(3)	$2,322 \pm 0,058$	O(2,2')—Li(1)—O(3)	$149,9 \pm 2,6$
—O(3')	$2,322 \pm 0,058$	—O(3')	$93,6 \pm 2,3$
Mittelwert	2,177	O(3)—Li(1)—O(3')	$68,2 \pm 1,7$
Li(2)—O(2)	$1,949 \pm 0,046$	O(2)—Li(2)—O(3)	$104,7 \pm 2,0$
—O(3)	$2,012 \pm 0,041$	—O(3')	$111,6 \pm 2,0$
—O(3')	$1,884 \pm 0,041$	—O(3'')	$139,6 \pm 2,1$
—O(3'')	$1,944 \pm 0,041$	O(3)—Li(2)—O(3')	$96,7 \pm 1,9$
Mittelwert	1,947	—O(3'')	$94,8 \pm 1,9$
		O(3')—Li(2)—O(3'')	$100,6 \pm 1,9$

Die Lithiumatome in der 8zähligen Punktlage weisen eine verzerrt tetraedrische Sauerstoffumgebung mit einem mittleren Abstand von 1,95 Å auf. In der 4zähligen Punktlage treten die Lithiumatome hingegen mit der für dieses Element ungewöhnlichen Koordinationszahl 5 auf. Das in diesem Falle vorliegende Koordinationspolyeder unterscheidet sich auch hinsichtlich der geometrischen Anordnung der Ligandenatome von den für die 5er-Koordination üblichen Polyedern, der trigonalen Bipyramide und der quadratischen Pyramide. In Abb. 3 ist die hier gefundene Anordnung den beiden oben genannten Polyedern für die 5er-Koordination gegenübergestellt. Diese Art der Darstellung gestattet

<sup>9</sup> H. Völlenkke, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **98**, 1352 (1967).

<sup>10</sup> H. Völlenkke und A. Wittmann, Mh. Chem. **99**, 244 (1968).

<sup>11</sup> H. Völlenkke, A. Wittmann und H. Nowotny, Z. Krist. **126**, 37 (1968).

<sup>12</sup> W. Noll, Angew. Chem. **75**, 123 (1963).



eine einfache Beschreibung von Polyedern niedrigerer Symmetrie, indem man die jeweils in einer Ebene liegenden Liganden angibt. So erhält man für die trigonale Bipyramide die Abfolge 1 : 3 : 1, für die quadratische Pyramide 1 : 4 und für das neue Polyeder 2 : 3. Eine weitere mögliche Anordnung mit der Abfolge 1 : 2 : 2 und der Symmetrie  $C_2$  läßt sich durch Symmetrierniedrigung ( $D_{3h} \rightarrow C_2$ ) aus der trigonalen Bipyramide ableiten. Ein ähnlicher Zusammenhang besteht auch zwischen der quadratischen Pyramide ( $C_{4v}$ ) und dem Polyeder der Abfolge 2 : 3 ( $C_s$ ).

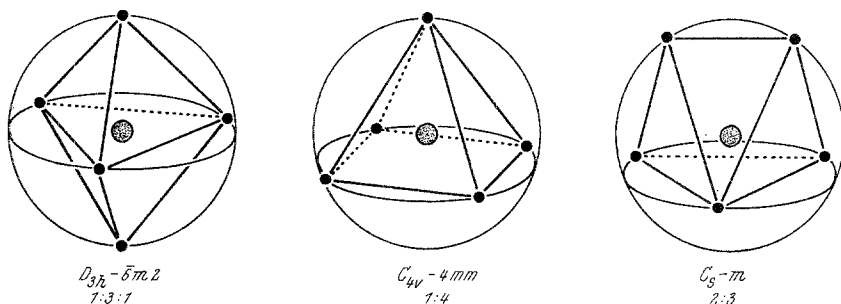


Abb. 3. Koordinationspolyeder für Atome mit der Koordinationszahl 5; trigonale Bipyramide ( $D_{3h}$ ), quadratische Pyramide ( $C_{4v}$ ) und in  $\text{Li}_6[\text{Si}_2\text{O}_7]$  gefundenes Polyeder ( $C_s$ )

Die früher beschriebene 5er-Koordination des Lithiums im Lithium-orthosilicat  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  läßt sich am besten als deformierte quadratische Pyramide beschreiben<sup>1</sup>.

Der Vergleich der Kationenpositionen in  $\text{Li}_6[\text{Si}_2\text{O}_7]$  und  $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$  zeigt, daß Übereinstimmung nur bezüglich der Positionen der Calciumionen und der Lithiumionen mit der Koordinationszahl 5 besteht. Durch leichte Verschiebung der Disilicatgruppen in Richtung der  $c$ -Achse erhält das Calciumion jedoch die höhere 8er-Koordination.

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