

Die Kristallstruktur der Verbindung $\text{LiNa}[\text{Ge}_4\text{O}_9]$

Von

H. Völlenkle, A. Wittmann und H. Nowotny

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 14. August 1968)

Die Kristallstruktur der Verbindung $\text{LiNa}[\text{Ge}_4\text{O}_9]$ wird durch dreidimensionale Patterson- und Fourier-Synthesen bestimmt und mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Die rhombische Elementarzelle (Pcca-D_{2h}^8) mit den Abmessungen: $a = 9,31$, $b = 4,68$, $c = 15,88$ Å enthält 4 Formeleinheiten. Die Struktur wird aus $[\text{GeO}_3]_n$ -Ketten mit tetraedrisch koordiniertem Germanium aufgebaut, die über $[\text{GeO}_6]$ -Oktaeder zu einem dreidimensionalen Gerüst vernetzt sind. Als mittlere interatomare Ge—O-Abstände wurden erhalten: 1,758 [4] und 1,866 [6] Å. Die Verbindung $\text{LiNa}[\text{Ge}_4\text{O}_9]$ stellt ein Endglied der Mischreihe $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x[\text{Ge}_4\text{O}_9]$ dar.

Crystal Structure of $\text{LiNa}[\text{Ge}_4\text{O}_9]$

The crystal structure of $\text{LiNa}[\text{Ge}_4\text{O}_9]$ has been determined by means of three-dimensional Patterson and electron density syntheses and refined by least-squares methods. The orthorhombic unit cell (Pcca-D_{2h}^8) having the lattice parameters $a = 9.31$, $b = 4.68$ and $c = 15.88$ Å contains 4 formula units. The crystal structure consists of $[\text{GeO}_3]_n$ -chains of tetrahedrally coordinated Ge-atoms which are connected by $[\text{GeO}_6]$ -octahedra to form a three-dimensional framework. The interatomic Ge—O-distances are found to be 1.758 [4] and 1.866 [6] Å. The compound $\text{LiNa}[\text{Ge}_4\text{O}_9]$ represents a member of the solid solution series $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x[\text{Ge}_4\text{O}_9]$.

Im Rahmen von kristallchemischen Untersuchungen an Alkali-germanaten wird das Mischungsverhalten der bereits früher beschriebenen

Verbindungen $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ ¹ und $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ ^{2, 3} untersucht. An Hand von Pulveraufnahmen kann gezeigt werden, daß $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ an Stelle von Lithium bis zu 50% Natrium im Gitter aufzunehmen vermag. In Tab. 1 sind die Gitterparameter für Proben der Mischreihe $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ wiedergegeben.

Tabelle 1. Gitterparameter für Vertreter der Mischreihe $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x[\text{Ge}_4\text{O}_9]$, in Å

Zusammensetzung	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\text{Li}_2[\text{Ge}_4\text{O}_9]$	9,29	4,64	15,76
$\text{Li}_{1,5}\text{Na}_{0,5}[\text{Ge}_4\text{O}_9]$	9,30	4,66	15,81
$\text{LiNa}[\text{Ge}_4\text{O}_9]$	9,31	4,68	15,88

Experimentelles

Pulvermischungen aus Li_2CO_3 (reinst, Merck), Na_2CO_3 (p. a., Merck) und GeO_2 (99,999%, Loba-Chemie; Quarzform) im entsprechenden Verhältnis wurden bei 1200° C im Platintiegel zur Reaktion gebracht und geschmolzen.

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurde ein Einkristall aus einer langsam erstarrten Schmelze der Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 8 \text{GeO}_2$ isoliert und für Weissenberg-Aufnahmen um die [010]-Achse justiert. Die gefundenen Auslöschungen: $(0kl)$ nur mit $l = 2n$; $(h0l)$ nur mit $l = 2n$ und $(hk0)$ nur mit $h = 2n$ stimmen mit den bei $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ beobachteten überein und führen wiederum auf Pcca-D_{2h}^8 als wahrscheinliche Raumgruppe. Die rhombische Elementarzelle enthält demnach 4 Formeleinheiten $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$.

Zur Ermittlung der Intensitäten wurden Weissenberg-Aufnahmen (CuK-Strahlung) um [010] der 0. bis 3. Schichtlinie herangezogen. Die Intensitäten wurden durch visuellen Vergleich mit einer Schwärzungsskala erhalten und auf Lorentz- und Polarisations-Faktoren korrigiert.

Bestimmung der Kristallstruktur

Zur Bestimmung der Germanium-Positionen wurde eine dreidimensionale Patterson-Synthese gerechnet. Es zeigte sich, daß die Maxima sämtlicher starken Vektoren einen *y*-Parameter von 0 oder $\frac{1}{2}$ haben und auf Ge-Lagen führen, welche in einer Unterzelle mit den Abmessungen *a*, *b*, *c*/2 und der Symmetrie $\text{Pmma} - \text{D}_{2h}^5$ untergebracht werden können. Die Größe dieser Unterzelle ist bereits aus den Einkristall-Aufnahmen unmittelbar ersichtlich durch das Hervortreten der Zonen mit $l = 2n$.

Für diese Unterzelle, d. h. nur unter Berücksichtigung von Reflexen mit $l = 2n$, wurde nunmehr eine dreidimensionale Fourier-Synthese mit den Vorzeichen der angenommenen Ge-Positionen gerechnet. In dieser Synthese mit der Symmetrie Pmma erscheinen alle Atome durch die Wirkung der beiden Symmetrieebenen verdoppelt; ausgenommen sind die in diesen Ebenen liegenden Atome, wie z. B. die Ge-Atome.

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

² A. Wittmann und P. Papamantellos, Mh. Chem. **91**, 1174 (1960).

³ A. Wittmann, Fortschr. Mineralog. **43**, 230 (1966).

Berücksichtigt man nun die tatsächlich vorliegende, größere Elementarzelle der Symmetrie $Pcca - D_{2h}^8$, so gelingt es leicht, unter Zugrundelegung einer tetraedrischen bzw. oktaedrischen Sauerstoffumgebung für die Ge-Atome, die Sauerstofflagen aus dieser Fourier-Synthese abzuleiten. Ein in einer Symmetrieebene — parallel zu (xz) — liegendes Maximum kann dem Natrium-Atom zugeordnet werden und ergibt mit den abgeleiteten Lagen der Sauerstoffatome eine sinnvolle Umgebung für dieses Ion.

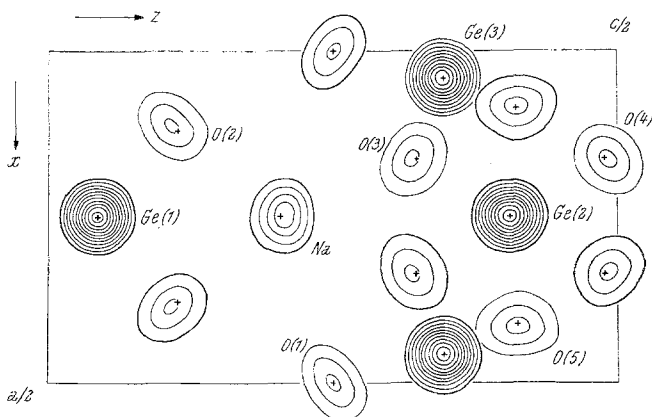


Abb. 1. Dreidimensionale Fourier-Synthese für LiNa[Ge₄O₉]; Lage der Maxima dargestellt durch entsprechende Schnitte parallel (xz) ; die Linien der Elektronendichte sind in Intervallen von $5 e/\text{Å}^3$ gezeichnet, beginnend mit $5 e/\text{Å}^3$

Eine dreidimensionale Fourier-Synthese mit sämtlichen beobachteten Reflexen bestätigt diesen Strukturvorschlag (Abb. 1). Eine weitere Verfeinerung mit Hilfe der Ausgleichsrechnung führte auf einen R -Wert von

Tabelle 2. Atomparameter und Temperaturkoeffizienten für LiNa[Ge₄O₉]; Werte in Klammern geben die mittlere Abweichung der letzten Stellen an

Atom	Punktlage	x	y	z	B
Ge(1)	4(d)	0,25	0	0,0439 (2)	0,69 (8)
Ge(2)	4(e)	0,25	0,5	0,4051 (2)	0,80 (9)
Ge(3)	8(f)	0,0414 (3)	0,0102 (8)	0,3465 (1)	0,80 (8)
O(1)	4(c)	0,5	0,1668 (67)	0,25	1,31 (49)
O(2)	8(f)	0,1230 (20)	0,1510 (44)	0,1125 (12)	0,59 (31)
O(3)	8(f)	0,1632 (20)	0,2733 (47)	0,3229 (13)	0,56 (33)
O(4)	8(f)	0,1622 (19)	0,2727 (38)	0,4878 (11)	0,24 (30)
O(5)	8(f)	0,4130 (21)	0,2732 (46)	0,4123 (12)	0,82 (34)
Na	4(e)	0,25	0,5	0,2029 (8)	2,19 (21)
Li	8(f)*	0,0200 (140)	0,4700 (280)	0,0110 (90)	1,70 (2,50)

* Diese Punktlage ist nur zur Hälfte besetzt.

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden für $\text{LiNa}[\text{Ge}_4\text{O}_9]$

<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 $
0	0	2	73	70	4	0	18	—	15	11	0	4	—	10
0	0	4	183	198	5	0	2	173	182	11	0	6	51	50
0	0	6	93	85	5	0	4	71	66	11	0	8	65	80
0	0	8	—	0	5	0	6	196	243	12	0	0	19	31
0	0	10	74	76	5	0	8	—	24	0	1	2	15	17
0	0	12	97	93	5	0	10	72	66	0	1	4	70	69
0	0	14	—	25	5	0	12	62	58	0	1	6	178	208
0	0	16	162	152	5	0	14	159	152	0	1	8	—	6
0	0	18	—	8	5	0	16	50	47	0	1	10	251	323
0	0	20	141	131	5	0	18	92	92	0	1	12	44	37
1	0	2	119	119	6	0	0	137	134	0	1	14	—	31
1	0	4	50	47	6	0	2	88	92	0	1	16	63	60
1	0	6	137	141	6	0	4	64	64	0	1	18	36	35
1	0	8	74	67	6	0	6	136	126	0	1	20	53	62
1	0	10	105	100	6	0	8	72	63	1	1	1	15	12
1	0	12	48	49	6	0	10	—	20	1	1	2	137	119
1	0	14	147	161	6	0	12	50	45	1	1	3	—	9
1	0	16	60	58	6	0	14	45	41	1	1	4	208	233
1	0	18	—	0	6	0	16	87	81	1	1	5	74	62
2	0	0	68	56	7	0	2	137	130	1	1	6	41	38
2	0	2	182	193	7	0	4	100	105	1	1	7	45	50
2	0	4	124	119	7	0	6	50	46	1	1	8	49	49
2	0	6	147	167	7	0	8	233	231	1	1	9	—	22
2	0	8	121	105	7	0	10	—	28	1	1	10	—	15
2	0	10	177	162	7	0	12	95	100	1	1	11	—	27
2	0	12	108	115	7	0	14	—	8	1	1	12	78	76
2	0	14	127	129	8	0	0	90	89	1	1	13	—	1
2	0	16	—	20	8	0	2	90	76	1	1	14	—	1
2	0	18	—	2	8	0	4	—	25	1	1	15	—	7
3	0	2	127	124	8	0	6	104	124	1	1	16	78	76
3	0	4	89	75	8	0	8	—	18	1	1	17	—	7
3	0	6	124	114	8	0	10	57	53	1	1	18	63	53
3	0	8	231	234	8	0	12	58	56	1	1	19	—	29
3	0	10	—	0	8	0	14	87	83	1	1	20	48	53
3	0	12	124	137	9	0	2	73	68	2	1	0	182	230
3	0	14	—	8	9	0	4	72	70	2	1	1	—	2
3	0	16	—	5	9	0	6	98	102	2	1	2	171	161
3	0	18	75	71	9	0	8	—	9	2	1	3	23	16
4	0	0	206	230	9	0	10	48	43	2	1	4	201	227
4	0	2	23	17	9	0	12	—	20	2	1	5	150	126
4	0	4	35	28	10	0	0	162	190	2	1	6	54	61
4	0	6	—	16	10	0	2	—	31	2	1	7	47	49
4	0	8	53	44	10	0	4	63	63	2	1	8	63	61
4	0	10	97	97	10	0	6	59	59	2	1	9	38	35
4	0	12	—	0	10	0	8	—	22	2	1	10	40	21
4	0	14	—	16	10	0	10	57	53	2	1	11	—	10
4	0	16	111	101	11	0	2	—	17	2	1	12	144	158

Fortsetzung (Tabelle 3)

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$ F_o $	$ F_c $	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$ F_o $	$ F_c $	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$ F_o $	$ F_c $
2	1	13	—	12	5	1	5	—	2	8	1	3	—	10
2	1	14	82	72	5	1	6	100	99	8	1	4	116	101
2	1	15	—	7	5	1	7	34	26	8	1	5	—	11
2	1	16	107	115	5	1	8	125	135	8	1	6	—	13
2	1	17	—	16	5	1	9	—	28	8	1	7	—	7
2	1	18	28	24	5	1	10	—	22	8	1	8	36	24
2	1	19	—	5	5	1	11	—	6	8	1	9	—	1
3	1	1	73	69	5	1	12	115	112	8	1	10	50	49
3	1	2	207	231	5	1	13	—	13	8	1	11	—	31
3	1	3	—	2	5	1	14	62	58	8	1	12	87	88
3	1	4	94	78	5	1	15	—	28	8	1	13	—	13
3	1	5	—	5	5	1	16	79	72	8	1	14	44	46
3	1	6	23	19	5	1	17	—	3	9	1	1	—	22
3	1	7	—	14	6	1	0	—	20	9	1	2	—	5
3	1	8	145	122	6	1	1	—	18	9	1	3	—	11
3	1	9	—	12	6	1	2	63	62	9	1	4	128	138
3	1	10	30	25	6	1	3	—	23	9	1	5	—	3
3	1	11	—	18	6	1	4	85	80	9	1	6	52	49
3	1	12	46	50	6	1	5	—	27	9	1	7	—	24
3	1	13	46	42	6	1	6	69	69	9	1	8	70	70
3	1	14	82	85	6	1	7	—	5	9	1	9	—	6
3	1	15	—	19	6	1	8	37	33	9	1	10	—	19
3	1	16	51	36	6	1	9	—	9	9	1	11	—	12
3	1	17	—	18	6	1	10	116	112	9	1	12	73	71
3	1	18	144	133	6	1	11	—	4	10	1	0	72	67
3	1	19	23	23	6	1	12	79	78	10	1	1	—	14
4	1	0	61	57	6	1	13	—	6	10	1	2	—	4
4	1	1	75	67	6	1	14	—	14	10	1	3	—	2
4	1	2	—	19	6	1	15	—	7	10	1	4	—	13
4	1	3	—	7	6	1	16	—	31	10	1	5	—	16
4	1	4	52	50	7	1	1	—	19	10	1	6	102	100
4	1	5	—	18	7	1	2	201	222	10	1	7	—	16
4	1	6	141	133	7	1	3	36	36	10	1	8	—	17
4	1	7	—	3	7	1	4	45	40	10	1	9	—	10
4	1	8	40	36	7	1	5	—	8	10	1	10	124	139
4	1	9	—	11	7	1	6	46	44	11	1	1	—	17
4	1	10	201	225	7	1	7	—	6	11	1	2	76	74
4	1	11	56	46	7	1	8	116	100	11	1	3	—	13
4	1	12	46	42	7	1	9	—	19	11	1	4	50	52
4	1	13	—	6	7	1	10	—	15	0	2	2	—	7
4	1	14	—	13	7	1	11	—	18	0	2	4	143	147
4	1	15	—	5	7	1	12	50	48	0	2	6	57	61
4	1	16	—	15	7	1	13	—	20	0	2	8	33	35
4	1	17	—	8	7	1	14	84	79	0	2	10	157	148
4	1	18	—	14	7	1	15	—	8	0	2	12	—	6
5	1	1	—	3	7	1	16	19	29	0	2	14	—	21
5	1	2	56	56	8	1	0	56	55	0	2	16	172	153
5	1	3	30	26	8	1	1	57	45	0	2	18	—	8
5	1	4	241	247	8	1	2	57	57	1	2	1	15	19

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 $	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$ F_0 $	$ F_c $
1	2	2	26	27	3	2	14	41	47	6	2	9	—	8
1	2	3	59	53	3	2	15	—	23	6	2	10	—	8
1	2	4	—	17	3	2	16	—	24	6	2	11	—	2
1	2	5	38	41	3	2	17	—	3	6	2	12	—	17
1	2	6	185	188	3	2	18	56	54	6	2	13	—	0
1	2	7	—	10	4	2	0	276	325	6	2	14	65	62
1	2	8	98	101	4	2	1	30	27	6	2	15	—	6
1	2	9	—	4	4	2	2	90	79	6	2	16	28	28
1	2	10	47	41	4	2	3	—	15	7	2	1	—	10
1	2	11	—	6	4	2	4	96	83	7	2	2	86	85
1	2	12	—	2	4	2	5	—	10	7	2	3	—	13
1	2	13	—	7	4	2	6	—	14	7	2	4	61	58
1	2	14	86	90	4	2	7	—	16	7	2	5	—	9
1	2	15	—	12	4	2	8	39	38	7	2	6	30	31
1	2	16	—	30	4	2	9	—	9	7	2	7	—	7
1	2	17	—	20	4	2	10	—	17	7	2	8	147	170
1	2	18	28	32	4	2	11	—	8	7	2	9	—	5
2	2	0	36	41	4	2	12	—	18	7	2	10	—	9
2	2	1	30	25	4	2	13	—	17	7	2	11	—	17
2	2	2	142	130	4	2	14	—	28	7	2	12	131	125
2	2	3	—	8	4	2	15	—	4	7	2	13	—	10
2	2	4	84	83	4	2	16	112	96	8	2	0	87	75
2	2	5	—	9	4	2	17	—	6	8	2	1	—	0
2	2	6	215	249	5	2	1	—	26	8	2	2	86	86
2	2	7	—	8	5	2	2	162	161	8	2	3	—	10
2	2	8	72	72	5	2	3	—	10	8	2	4	30	30
2	2	9	—	27	5	2	4	143	113	8	2	5	—	1
2	2	10	114	121	5	2	5	—	10	8	2	6	83	82
2	2	11	—	7	5	2	6	152	153	8	2	7	—	12
2	2	12	86	91	5	2	7	29	26	8	2	8	47	47
2	2	13	—	26	5	2	8	42	44	8	2	9	—	5
2	2	14	104	117	5	2	9	—	2	8	2	10	69	57
2	2	15	—	3	5	2	10	61	69	8	2	11	—	11
2	2	16	—	8	5	2	11	—	8	8	2	12	33	32
2	2	17	—	22	5	2	12	—	23	9	2	1	—	2
2	2	18	21	22	5	2	13	—	15	9	2	2	80	93
3	2	1	—	7	5	2	14	165	155	9	2	3	—	15
3	2	2	66	68	5	2	15	—	14	9	2	4	38	34
3	2	3	—	1	5	2	16	48	49	9	2	5	—	3
3	2	4	114	101	5	2	17	—	4	9	2	6	103	110
3	2	5	22	23	6	2	0	151	178	9	2	7	—	2
3	2	6	83	76	6	2	1	—	30	9	2	8	32	29
3	2	7	43	45	6	2	2	70	61	9	2	9	—	10
3	2	8	240	234	6	2	3	—	25	9	2	10	46	47
3	2	9	—	2	6	2	4	—	18	10	2	0	182	163
3	2	10	50	45	6	2	5	—	12	10	2	1	—	3
3	2	11	—	13	6	2	6	—	15	10	2	2	—	19
3	2	12	106	122	6	2	7	—	22	10	2	3	—	3
3	2	13	—	2	6	2	8	—	33	10	2	4	77	72

Fortsetzung (Tabelle 3)

h	k	l	$ F_0 $	$ F_c $	h	k	l	$ F_0 $	$ F_c $	h	k	l	$ F_0 $	$ F_c $
11	2	1	—	17	3	3	3	—	0	6	3	3	—	26
11	2	2	25	23	3	3	4	67	75	6	3	4	72	66
0	3	2	18	17	3	3	5	24	23	6	3	5	—	1
0	3	4	25	22	3	3	6	30	35	6	3	6	—	16
0	3	6	202	205	3	3	7	46	41	6	3	7	—	20
0	3	8	45	48	3	3	8	57	67	6	3	8	—	20
0	3	10	218	234	3	3	9	—	14	6	3	9	—	12
0	3	12	—	7	3	3	10	—	12	6	3	10	106	101
0	3	14	46	53	3	3	11	—	10	6	3	11	—	7
0	3	16	61	62	3	3	12	—	20	6	3	12	63	57
1	3	1	18	26	3	3	13	—	22	7	3	1	—	17
1	3	2	29	32	3	3	14	71	68	7	3	2	157	157
1	3	3	34	32	3	3	15	—	14	7	3	3	—	10
1	3	4	144	157	3	3	16	45	38	7	3	4	—	16
1	3	5	21	18	4	3	0	48	44	7	3	5	—	2
1	3	6	46	49	4	3	1	49	49	7	3	6	—	10
1	3	7	24	20	4	3	2	28	30	7	3	7	—	11
1	3	8	30	31	4	3	3	—	26	7	3	8	91	98
1	3	9	—	1	4	3	4	—	10	7	3	9	—	6
1	3	10	—	4	4	3	5	—	12	7	3	10	—	22
1	3	11	—	22	4	3	6	96	99	7	3	11	—	5
1	3	12	33	32	4	3	7	—	18	7	3	12	49	43
1	3	13	—	3	4	3	8	—	17	8	3	0	78	83
1	3	14	—	6	4	3	9	—	14	8	3	1	—	22
1	3	15	—	23	4	3	10	143	151	8	3	2	46	49
1	3	16	60	50	4	3	11	—	21	8	3	3	—	18
1	3	17	—	15	4	3	12	68	70	8	3	4	92	92
2	3	0	125	127	4	3	13	—	22	8	3	5	—	11
2	3	1	—	12	4	3	14	—	5	8	3	6	—	9
2	3	2	97	87	4	3	15	—	11	8	3	7	—	8
2	3	3	19	13	5	3	1	—	14	8	3	8	55	45
2	3	4	188	194	5	3	2	—	11	8	3	9	—	14
2	3	5	45	44	5	3	3	—	19	8	3	10	49	47
2	3	6	49	46	5	3	4	178	182	8	3	11	31	33
2	3	7	25	21	5	3	5	—	8	9	3	1	—	5
2	3	8	31	33	5	3	6	74	71	9	3	2	—	2
2	3	9	—	11	5	3	7	—	7	9	3	3	—	3
2	3	10	33	30	5	3	8	91	103	9	3	4	139	113
2	3	11	—	14	5	3	9	—	17	9	3	5	—	8
2	3	12	100	114	5	3	10	32	29	9	3	6	48	49
2	3	13	—	18	5	3	11	—	7	9	3	7	—	7
2	3	14	64	71	5	3	12	125	110	9	3	8	59	59
2	3	15	—	5	5	3	13	—	17	10	3	0	66	71
2	3	16	127	107	5	3	14	51	49	10	3	1	—	4
2	3	17	36	31	6	3	0	—	12	10	3	2	—	6
3	3	1	42	34	6	3	1	—	16	10	3	3	—	8
3	3	2	192	216	6	3	2	33	31	10	3	4	—	3

Tabelle 4. Auswertung einer Pulveraufnahme von $\text{LiNa}[\text{Ge}_4\text{O}_9]$; CuK_α -Strahlung, $\sin^2 \vartheta \leq 0,4$

(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.
(002)	9,4	9,5	189	ms	(21 8)	205,4		20	
(102)	16,3	16,2	625	st	(32 4)	207,9		55	
(010)	27,1	27,2	564	st	(51 2)	208,0	208,9	17	s
(200)	27,4		40		(50 4)	209,1		11	
(202)	36,9	37,1	703	sst	(30 8)	212,5	213,2	142	ms
(004)	37,7		361		(42 0)	218,2		267	
(112)	43,4	43,9	449	mst	(22 6)	220,8	220,4	309	st
(104)	44,6		34		(41 6)	221,7		87	
(210)	54,6	54,5	659	st	(42 2)	227,7	227,7	30	ss
(212)	64,0		544		(51 4)	236,2	238,0	279	m
(014)	64,8	64,8	49	st	(31 8)	239,7		66	
(204)	65,1		145		(42 4)	255,9		28	
(302)	71,1	71,4	142	sst	(50 6)	256,2	256,1	122	ms
(114)	71,7		1000		(60 2)	256,3		18	
(006)	84,8	85,5	28	ss	(0110)	262,8	263,0	209	
(311)	91,2		67		(2010)	263,1		53	m
(106)	91,7	92,4	138	sst	(51 6)	283,4	284,0	36	s
(214)	92,3		719		(61 2)	283,4		14	
(115)	92,9		52		(13 4)	288,8	290,3	88	ms
(312)	98,3	98,6	689	st	(52 2)	289,4		92	
(020)	108,5	109,2	217	m	(23 4)	309,3	309,5	124	ms
(400)	109,7		151		(33 2)	315,3		151	
(016)	112,0		241		(32 8)	321,1	322,4	172	ms
(206)	112,3	113,0	154	mst	(03 6)	329,0		65	
(215)	113,5		174		(60 6)	331,7	24	s	
(314)	126,6	126,7	59	s	(33 4)	343,6		17	
(123)	136,6		25		(0210)	344,2	345,5	32	s
(410)	136,8	139,1	15	ms	(4010)	345,4		14	
(411)	139,2		39		(70 2)	345,4	24		
(216)	139,4		32		(51 8)	349,4	353,8	52	s—d
(222)	145,4		140		(62 0)	355,4		44	
(024)	146,2	146,4	88	m	(52 6)	364,8	365,5	64	s
(306)	146,5		53		(62 2)	364,8		10	
(224)	173,7	174,6	45	s	(2210)	371,6		40	
(208)	178,2		35		(4110)	372,5	373,1	135	m
(322)	179,7	181,3	30	ms	(71 2)	372,5		131	
(502)	180,8		104		(2112)	393,9	394,3	63	s
(126)	200,2	201,2	198	m					

0,089 (Gewichtsschema nach *Hughes*⁴). Die Lithium-Positionen konnten schließlich aus einer dreidimensionalen Differenz-Fourier-Synthese mit den Koeffizienten ($F_0 - F_{\text{c}[\text{NaGe}_4\text{O}_9]}$) bestimmt werden. Nach Einbeziehung der Li-Atome verbessert sich der *R*-Wert auf 0,086.

⁴ *E. W. Hughes*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 17137 (1941).

Tab. 2 enthält die gefundenen Atomparameter für $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ mit den aus der invertierten Matrix der Normalgleichungen berechneten mittleren Abweichungen (σ_i). Tab. 3 gibt die beobachteten und berechneten Strukturamplituden wieder, Tab. 4 die Auswertung einer Pulveraufnahme ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung; $\sin^2 \vartheta \leq 0,4$).

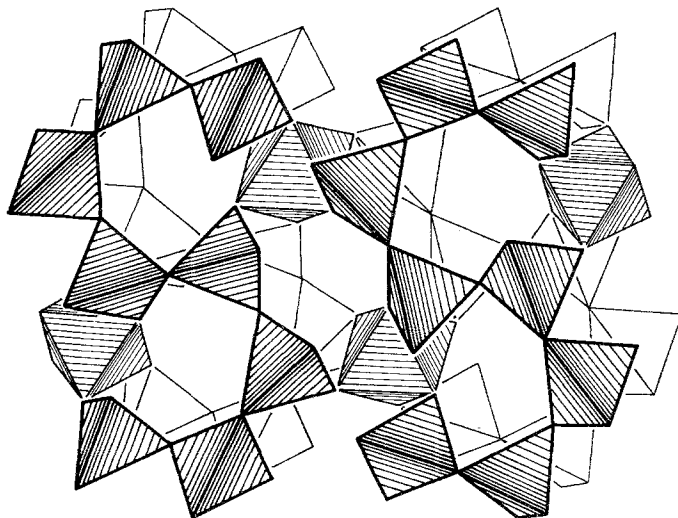


Abb. 2. Räumliche Anordnung der $[\text{GeO}_4]$ -Tetraeder und $[\text{GeO}_6]$ -Oktaeder in $\text{LiNa}[\text{Ge}_4\text{O}_9]$

Diskussion der Kristallstruktur

Wie aus Abb. 2 und 3 hervorgeht, enthält die Kristallstruktur 6periodige Ketten von $[\text{GeO}_4]$ -Tetraedern, welche durch Verknüpfung mit $[\text{GeO}_6]$ -Oktaedern ein dreidimensionales Gerüst aufbauen. Vergleicht man die Kristallstruktur von $\text{LiNa}[\text{Ge}_4\text{O}_9]$ mit jener von $\text{Ba}[\text{Ge}_4\text{O}_9]$ ⁵, so fällt auf, daß das Verhältnis von tetraedrisch zu oktaedrisch koordiniertem Germanium in beiden Fällen 3:1 beträgt; im Bariumtetragermanat liegen jedoch an Stelle der $[\text{GeO}_3]_n$ -Ketten Dreiering der Formel $[\text{Ge}_3\text{O}_9]$ vor. Diese Dreieringe ermöglichen die Ausbildung eines stärker aufgelockerten Anionengerüsts, in welchem auch größere Kationen, wie z. B. Ba^{2+} , Platz finden.

Als mittlere Ge—O-Abstände wurden für die tetraedrische Umgebung 1,758 Å gefunden (Tab. 5), in guter Übereinstimmung z. B. mit den entsprechenden Werten von Li_2GeO_3 (1,74 Å)⁶ oder BaGe_4O_9 (1,740 Å)⁵. Ebenso entspricht der mittlere oktaedrische Ge—O-Abstand von 1,866 Å jenem in BaGe_4O_9 mit 1,877 Å.

⁵ C. Robbins, A. Perloff und S. Block, J. Res. Natl. Bur. Standards **70 A**, 385 (1966).

⁶ H. Völlenkle und A. Wittmann, Mh. Chem. **99**, 244 (1968).

Die Unterschiede in der elektrostatischen Bindungsstärke der Sauerstoffatome O (1) bis O (5) mit den Werten 2,33; 2,27; 1,84; 1,87; 1,87 werden durch eine entsprechende Verlängerung bzw. Verkürzung eines Teiles der Ge—O- und Na—O-Abstände gegenüber dem mittleren Ab-

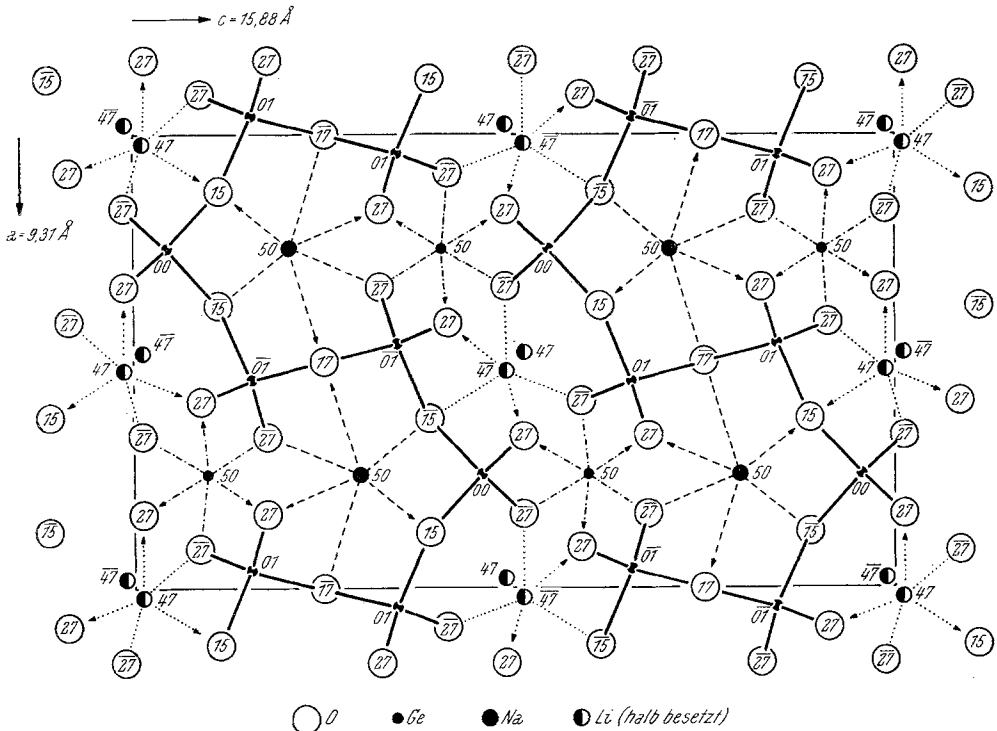


Abb. 3. Kristallstruktur von $\text{LiNa}[\text{Ge}_4\text{O}_9]$, projiziert auf die (xz) -Ebene; die Parameter in der Projektionsrichtung sind in Prozent der b -Achse angegeben. Für die zwei wechselweise besetzten Lithium-Lagen ist jeweils nur eine der beiden übereinstimmenden Koordinationen eingezeichnet

stand ausgeglichen [vgl. Ge(3) und Na in Tab. 4]. Die Na-Atome sind von 6 Sauerstoffatomen in Gestalt eines verzerrten Oktaeders bei einem mittleren Abstand von 2,57 Å umgeben.

Das Lithium-Atom besetzt wechselweise zwei Plätze innerhalb eines Oktaeders mit einem Abstand von ca. 0,6 Å und besitzt damit die Koordinationszahl 5, wobei die Nachbaratome in Form einer verzerrt quadratischen Pyramide angeordnet sind (Abb. 3). Die gleichen Koordinationsverhältnisse wurden für eine Lithium-Position im Lithiumorthosilicat, Li_4SiO_4 , aufgefunden⁷. Beim β -Spodumen wurde zwar

⁷ H. Völlenklee, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **99**, 1360 (1968).

Tabelle 5. Interatomare Abstände und Winkel (in Å und Grad) für LiNa[Ge₄O₉]

Ge(1)—O(2,2')	1,757 ± 0,020	Na—O(1,1')	2,900 ± 0,034
—O(4,4')	1,758 ± 0,018	—O(2,2')	2,475 ± 0,024
		—O(3,3')	2,326 ± 0,024
Mittelwert	1,757	Mittelwert	2,567
Ge(2)—O(3,3')	1,865 ± 0,020	Li—O(2)	2,397 ± 0,134
—O(4,4')	1,878 ± 0,018	—O(2')	2,960 ± 0,134
—O(5,5')	1,856 ± 0,020	—O(4)	1,931 ± 0,134
Mittelwert	1,866	—O(4')	1,827 ± 0,134
		—O(5)	1,980 ± 0,134
Ge(3)—O(1)	1,785 ± 0,031	—O(5')	1,922 ± 0,134
—O(2)	1,789 ± 0,020	Mittelwert für	} 2,01
—O(3)	1,716 ± 0,020	Koordinationszahl 5	
—O(5)	1,740 ± 0,020	Li—Ge(2)	2,727 ± 0,133
Mittelwert	1,758	—Ge(2')	2,849 ± 0,133
O(2)—Ge(1)—O(2')	103,3 ± 1,3	O(1,1')—Na—O(2)	100,3 ± 0,9
O(2,2')—Ge(1)—O(4)	109,6 ± 0,9	—O(2')	96,9 ± 0,9
—O(4')	107,1 ± 0,9	—O(3)	79,7 ± 1,0
O(4)—Ge(1)—O(4')	119,1 ± 1,2	—O(3')	75,8 ± 1,0
		O(2)—Na—O(2')	109,1 ± 1,1
O(3)—Ge(2)—O(3')	91,3 ± 1,2	O(2,2')—Na—O(3)	90,5 ± 0,8
O(3,3')—Ge(2)—O(4)	88,8 ± 0,8	O(3)—Na—O(3')	69,9 ± 1,1
—O(5)	94,1 ± 0,9		
—O(5')	90,8 ± 0,9	O(2)—Li—O(4)	92,7 ± 5,2
O(4)—Ge(2)—O(4')	91,2 ± 1,1	—O(4')	104,9 ± 5,7
O(4,4')—Ge(2)—O(5)	89,4 ± 0,8	—O(5)	99,5 ± 5,5
—O(5')	85,7 ± 0,8	—O(5')	96,9 ± 5,0
		O(4)—Li—O(4')	162,4 ± 8,1
O(1)—Ge(3)—O(2)	107,4 ± 1,2	—O(5)	80,9 ± 6,4
—O(3)	106,8 ± 1,3	—O(5')	93,7 ± 6,0
—O(5)	102,4 ± 1,2	O(4')—Li—O(5)	95,1 ± 6,1
O(2)—Ge(3)—O(3)	112,4 ± 0,9	—O(5')	85,2 ± 6,1
—O(5)	105,7 ± 0,9	O(5)—Li—O(5')	162,9 ± 8,1
O(3)—Ge(3)—O(5)	121,1 ± 0,9		
Ge(3)—O(1)—Ge(3')	124,7 ± 1,8		
Ge(1)—O(2)—Ge(3)	130,8 ± 1,1		

ebenfalls eine wechselweise Besetzung innerhalb eines Oktaeders gefunden⁸, das jedoch solcherart deformiert ist, daß für die beiden Li-Positionen eine ungefähr tetraedrische Sauerstoffumgebung resultiert.

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, ändern sich die Gitterparameter beim Übergang von Li₂Ge₄O₉ zu LiNaGe₄O₉ nur geringfügig. Demgemäß bleibt auch der mittlere Sauerstoffabstand der Natrium-Position nahezu

⁸ Chi-Tang Li und D. R. Peacor, Z. Kristallogr. **126**, 46 (1968).

unverändert ($2,55 \text{ \AA}$ in $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$); eine Besetzung dieser Position durch die wesentlich kleineren Li-Atome ist daher unwahrscheinlich. Dagegen ist anzunehmen, daß die Li-Atome eine um die halbe b -Achse verschobene Position ($1/4; 0; 0,288$) bevorzugen, die mit einer Koordinationszahl 6 einen mittleren Sauerstoffabstand von $2,26 \text{ \AA}$ aufweist. Ein nahezu gleich großer Abstand für die Koordinationszahl 6 wurde z. B. in der Kristallstruktur von Li_4SiO_4 mit $2,247 \text{ \AA}$ gefunden⁷. Die für diese Art der Li—Na-Substitution berechneten Intensitäten der Pulverdiagramme geben die an sich geringfügigen, aber eindeutig feststellbaren Intensitätsänderungen richtig wieder.

Die Rechenarbeiten konnten mit der Rechenanlage IBM 7040 des Institutes für numerische Mathematik der Technischen Hochschule Wien durchgeführt werden, wofür wir dem Vorstande, Herrn Prof. Dr. *H. Stetter*, bestens danken. Ferner sei der Firma Owens-Illinois, Toledo (Ohio), für die Unterstützung gedankt.