

## Darstellung und Kristallstruktur der Verbindung $\text{Li}_4\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Von

H. Völlenkler, A. Wittmann und H. Nowotny

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

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 12. Januar 1970)

Die Verbindung  $\text{Li}_4\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  wird durch Umsetzung von  $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  mit Methanol bzw. Wasserdampf dargestellt und ihre Kristallstruktur an Hand von Einkristallaufnahmen bestimmt. Die tetragonale Elementarzelle ( $P\bar{4}2_1m - D_{2d}^3$ ) mit  $a = 7,59_5$  und  $c = 5,06$  Å enthält zwei Formeleinheiten. Die Verbindung zählt zu den Sorosilicaten, mit  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Gruppen, die gleich angeordnet sind wie in  $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ . Im Gegensatz zu  $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ , das die Lithiumatome teils in einer vierzähligen Lage ( $KZ = 5$ ) teils einer achtzähligen Lage ( $KZ = 4$ ) enthält, ist in der Verbindung  $\text{Li}_4\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  nur letztere Position mit Lithiumatomen besetzt. Die Verteilung der Wasserstoffatome wird diskutiert.

### *Preparation and Crystal Structure of the Compound $\text{Li}_4\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$*

The compound  $\text{Li}_4\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  has been prepared by reaction of  $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  with methanol and water vapour, resp. The crystal structure has been determined by single-crystal data. The tetragonal cell ( $P\bar{4}2_1m - D_{2d}^3$ ):  $a = 7.59_5$  and  $c = 5.06$  Å contains two formula units. The compound belongs to the sorosilicates, the  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -groups being arranged analogous to  $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ . In contrast to  $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ , containing the lithium atoms both in a 4-fold position (c.n. = 5) and an 8-fold position (c.n. = 4), in the compound  $\text{Li}_4\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  only the latter is occupied by lithium atoms. The distribution of the hydrogen atoms is discussed.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit wurde über die Darstellung und Strukturaufklärung der Verbindung  $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  berichtet<sup>1</sup>. An Weissenberg-Aufnahmen dieser Verbindung war aufgefallen, daß die Diagramme von Einkristallen, die nicht ausreichend vor der Einwirkung von Wasser-

<sup>1</sup> H. Völlenkler, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **100**, 295 (1969).

dampf und Kohlendioxid geschützt waren, bereits nach einigen Tagen zusätzliche Reflexe zeigten. Dieses überlagerte Beugungsmuster weist neben ausgeprägter Ähnlichkeit mit jenem von  $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  auch stets eine analoge Orientierung auf. Eine vollständige Umwandlung in diese zweite Phase wurde nach etwa ein bis zwei Monaten beobachtet.

### Experimenteller Teil

Zunächst wurde diese Umwandlung an fein gepulvertem  $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  bei konstantem Wasserdampfdruck und unter Ausschluß von  $\text{CO}_2$  untersucht. Definierter Wasserdampfdruck wurde in geschlossenen Systemen mit Hilfe des Gleichgewichtsdruckes über gesätt. Salzlösungen bei  $20^\circ\text{C}$  eingestellt. Die Untersuchungen erfolgten bei nachstehenden relativen Luftfeuchtigkeiten: 78% ( $\text{NaCl}$ ), 67% ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) und 35% ( $\text{CaCl}_2$ ). Die Umwandlung wurde röntgenographisch an Hand von Pulveraufnahmen verfolgt und war entsprechend den angeführten Luftfeuchtigkeiten nach zwei, vier bzw. acht Wochen abgeschlossen.

Legt man der Umsetzung folgendes Reaktionsschema zugrunde:



so folgt aus der Gewichtsabnahme der Proben  $n \leq 2,6$ . Ein direkter röntgenographischer Nachweis eines gebildeten Hydroxids war nicht möglich. Setzt man jedoch die Probe einige Tage dem  $\text{CO}_2$  der Luft aus, so läßt sich das daraus gebildete, gut streuende  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  einwandfrei identifizieren.

*Scheler*<sup>2</sup> berichtet über die Umsetzung von  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  mit Methanol zu zwei strukturell verschiedenen Phasen der Zusammensetzung  $\text{Li}_3\text{HSiO}_4$ .

Es zeigte sich, daß eine analoge Reaktion des Lithiumsilicates  $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  zu einem Lithiumhydrogensilicat der Formel  $\text{Li}_{6-n}\text{H}_n\text{Si}_2\text{O}_7$  erfolgt:

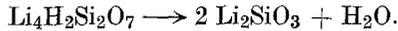


Dazu wurden pulverförmige Proben von  $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  in Methanol aufgeschlämmt; diese reagieren schon bei Raumtemp. und wandeln sich in etwa drei Wochen vollständig in die oben beschriebene Verbindung um. Diese Reaktion besitzt gegenüber der Zersetzung mit Wasserdampf den großen Vorteil, daß das gebildete Lithiummethanolat in Lösung vorliegt und daher leicht vom Lithiumhydrogensilicat abgetrennt werden kann.

Die Entwässerung von Proben der neuen Verbindung (1 Stde. bei  $900^\circ\text{C}$ ) führt röntgenographisch auf reines Lithiummetasilicat,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ . Diese Reaktion läßt in Verbindung mit dem auftretenden Gewichts-

<sup>2</sup> H. Scheler, Z. anorg. allgem. Chem. **363**, 51 (1968).

verlust für die neue Verbindung nur die Zusammensetzung  $\text{Li}_4\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  zu:



Aus Pulverdiagrammen (Tab. 1) und *Weissenberg*-Aufnahmen um die Achsen [100] und [001] ergeben sich folgende Gitterparameter für die tetragonale Elementarzelle (zum Vergleich sind die entsprechenden Werte für  $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  in Klammern angeführt):

$$\begin{aligned} a &= 7,59_5 (7,71_5) \text{ \AA}, \\ c &= 5,06 (4,88) \text{ \AA} \text{ und} \\ c/a &= 0,666 (0,633). \end{aligned}$$

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von  $\text{Li}_4\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  für  $\sin^2 \vartheta \leq 0,40$  ( $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung); für die berechneten Intensitäten wurden isotrope Temperaturfaktoren eingesetzt

(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)	20,6	20,5	47	m	(402)	257,7		17	
(001)	23,2	23,1	49	m	(213)	260,4	260,7	44	m
(101)	33,5	33,8	470	st	(412)	268,0	269,1	13	ss
(111)	43,8	44,1	422	st	(332)	278,3		11	
(210)	51,5	51,7	1000	sst	(501)	280,8	280,8	5	ms
(201)	64,4	64,4	22	ss	(431)	280,8		14	
(211)	74,7	75,1	190	mst	(511)	291,1		10	
(002)	92,8	92,9	195	mst	(223)	291,3	291,9	1	s
(311)	126,2	126,1	137	mst-	(520)	298,8		71	
(212)	144,4	144,8	68	m	(422)	298,9	299,0	8	m
(321)	157,1	157,7	75	m	(313)	311,9	311,1	50	m
(400)	164,8	165,4	102	m	(521)	322,0	322,4	11	ss
(222)	175,3	175,9	17	s	(440)	329,7	329,0	18	s
(330)	185,4		53		(323)	342,8	342,2	24	s
(302)	185,6	185,3	16	m	(432)	350,4		6	
(312)	195,9		9		(441)	352,9	352,1	8	ss
(411)	198,3	197,7	20	s	(531)	373,5		6	
(420)	206,1		10		(403)	373,7	374,0	9	s
(331)	208,7	208,2	15	s	(610)	381,2		7	
(103)	219,2	219,0	6	ss	(413)	384,0	382,4	16	s
(113)	229,5	230,6	29	ms	(522)	391,6		19	
					(333)	394,3	392,6	10	ms

Die Intensitäten wurden aus *Weissenberg*-Aufnahmen um [100] durch visuellen Vergleich mit einer Schwärzungsskala ermittelt und auf *Lorentz*- und *Polarisations*faktoren korrigiert ( $\text{CuK}$ -Strahlung, 0. bis 5. Schichtlinie). Die gefundene Raumgruppe  $\text{P}\bar{4}2_1\text{m}$  —  $\text{D}_{2d}^3$  stimmt mit jener von  $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  überein, ebenso wie die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle ( $Z = 2$ ).

## Verfeinerung der Kristallstruktur

Als Ausgangswerte für die Verfeinerung der Silicium- und Sauerstoff-Parameter boten sich die Werte aus der Kristallstruktur von  $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  wegen der weitgehenden Übereinstimmung der Beugungsdiagramme unmittelbar an. Die Verfeinerung wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Verwendung des Gewichtsschemas nach *Hughes*<sup>3</sup> durchgeführt. Der Gang der *R*-Werte mit fortschreitender Verfeinerung ist aus Tab. 2 zu ersehen.

Tabelle 2. Gang der *R*-Werte für die beobachteten Reflexe von  $\text{Li}_4\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (Werte in Klammern einschließlich der nicht beobachteten Reflexe)

Verfeinerungsstufe	<i>R</i> -Wert*	gewichteter** <i>R'</i> -Wert
1) Si und O mit isotropen Temperaturfaktoren (3 Cyclen, nur beob. Reflexe)	16,8	22,1
2) Si, O und Li mit isotropen Temperaturfaktoren (3 Cyclen, nur beob. Reflexe)	11,3	16,1
3) Si, O und Li mit isotropen Temperaturfaktoren (6 Cyclen, einschließlich der nicht beob. Reflexe)	10,7 (14,1)	16,7 (16,5)
4) Si und O mit anisotropen und Li mit isotropen Temperaturfaktoren (6 Cyclen, einschließlich der nicht beob. Reflexe)	8,9 (11,7)	13,6 (13,4)

$$* R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$** R' = \left[ \frac{\sum w (|F_0| - |F_c|)^2}{\sum w F_0^2} \right]^{1/2}$$

Über die Lage der Lithiumatome gibt eine Differenz-Fourier-Synthese mit den Koeffizienten  $(F_0 - F_{c[\text{Si}_2\text{O}_7]})$  Aufschluß (Abb. 1). Wie ein Vergleich mit der entsprechenden Synthese der Verbindung  $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  zeigt<sup>1</sup>, ist im Lithiumhydrogensilicat nur die achtzählige Lage besetzt, während die vierzählige unbesetzt bleibt, in Übereinstimmung mit der ermittelten Formulierung  $\text{Li}_4\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Für die weitere Verfeinerung wurden zusätzlich 63 nicht beobachtete Reflexe herangezogen und mit zwei Dritteln des kleinsten beobachteten *F*-Wertes im jeweiligen  $\vartheta$ -Bereich in Rechnung gestellt<sup>4</sup>. Die nicht

<sup>3</sup> E. W. Hughes, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1737 (1941).

<sup>4</sup> J. A. Ibers, Acta Cryst. [Kopenhagen] **9**, 652 (1956).

beobachteten Reflexe erhielten alle konstantes Gewicht, das mit einem Skalierungsfaktor an das der beobachteten Reflexe angeschlossen wurde. Die beobachteten Reflexe bekamen nun für diese Rechnungen das Gewicht  $1/\sqrt{w} = 1/\sqrt{F_0}$ .

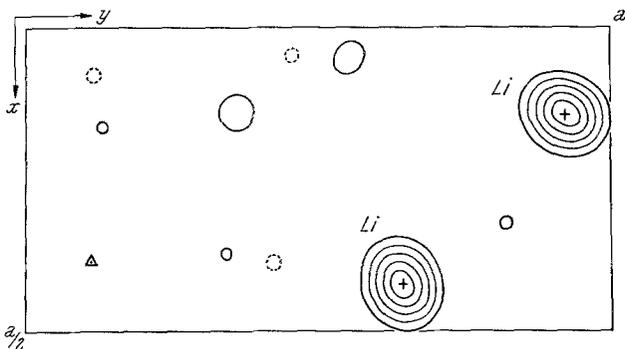


Abb. 1. Dreidimensionale Differenz-Fourier-Synthese ( $F_0 - F_{\text{cl}(\text{Si}_2\text{O}_7)}$ ) für  $\text{Li}_4\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ; Lage der Maxima, wiedergegeben durch entsprechende Schnitte  $\rho(xyzi)$  mit  $0 < z_i < 1/2$ ; die Linien der Elektronendichte sind in Intervallen von  $0,5 e/\text{\AA}^3$  eingezeichnet, beginnend mit  $1 e/\text{\AA}^3$ ; negative Bereiche strichliert. Die in  $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  besetzte vierzählige Lithium-Position ist in der Abb. durch  $\Delta$  markiert

Nach Abschluß dieser Verfeinerungsstufe wurde erneut eine Differenz-Fourier-Synthese gerechnet, mit der Absicht, Informationen über die Lage der Wasserstoffatome zu erhalten. Es zeigte sich jedoch, daß die Differenz-Synthese bei der vorliegenden Genauigkeit der Intensitäten keine Aussagen über die Wasserstoffpositionen zuläßt, hingegen deutliche Hinweise auf eine anisotrope Temperaturbewegung der Sauerstoffatome enthält.

Es wurde nun eine weitere Verfeinerungsstufe mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Silicium- und Sauerstoffpositionen gerechnet. Die deutliche Verbesserung der  $R$ -Werte rechtfertigt die Einführung dieser neuen Parameter (Tab. 2). Auch ein statistischer Test von Hamilton<sup>5</sup> zur Beurteilung erzielter Verbesserungen des  $R$ -Wertes spricht eindeutig für die neue Annahme. Ein Quotient der  $R$ -Werte von 1,08 würde 99,5% Sicherheit für die Richtigkeit der durchgeführten Änderung bedeuten. Der tatsächlich erhaltene Quotient von 1,23 zeigt eine noch viel höhere Sicherheit an.

Die Ergebnisse der letzten Verfeinerungsstufe sind in den Tab. 3 und 4 zusammengefaßt.

<sup>5</sup> W. C. Hamilton, Acta Cryst. [Kopenhagen] **18**, 502 (1965).

Tabelle 3. Atomparameter und Temperaturfaktoren für  $\text{Li}_4\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ; Standardabweichungen jeweils in der folgenden Zeile (alle Werte  $\times 10^4$ )

Atom	Punkt- lage	$x$	$y$	$z$	$\beta_{11}$ $B$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$2\beta_{12}$	$2\beta_{13}$	$2\beta_{23}$
Si	4 (e)	1425	3575	1659	113	= $\beta_{11}$	235	41	-13	= - $\beta_{13}$
		11	11	9	14		17	22	42	
O (1)	4 (d)	0	5000	2914	357	= $\beta_{11}$	84	494	0	0
				38	111		71	132		
O (2)	4 (e)	1426	3574	8561	200	= $\beta_{11}$	155	-80	68	= - $\beta_{13}$
		31	31	21	37		36	80	115	
O (3)	8 (f)	0836	1754	2894	337		69	347	-179	217
		16	13	20	37		18	45	40	66
Li	8 (f)	0744	1382	6804	3,88*	—	—	—	—	—
		34	39	50	49					

\*  $B$  ohne Skalierungsfaktor in  $\text{Å}^2$ .

## Diskussion der Kristallstruktur

Die Verbindung  $\text{Li}_4\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  weist  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Doppeltetraeder auf, die analog wie in der Struktur von  $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  angeordnet sind (Tab. 5 und 6). Der mittlere Si—O-Abstand liegt mit 1,597 Å erheblich unter jenem von  $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  mit 1,639 Å. Diese Differenz kann auch mit dem teilweisen Ersatz von Sauerstoffatomen durch OH-Gruppen nicht erklärt werden, da z. B. in der Verbindung  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , der nach Jamieson und Glasser<sup>6</sup> sehr wahrscheinlich die Konstitutionsformel  $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{SiO}_4) \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  zukommt, ebenfalls ein mittlerer Si—O-Abstand von 1,632 Å gefunden wurde, in Übereinstimmung mit  $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Dieser Effekt findet jedoch eine einfache Aufklärung, wenn man den Einfluß der thermischen Bewegung auf die errechneten Abstandswerte berücksichtigt, wie z. B. Busing und Levy<sup>7</sup> beschrieben haben. Wie aus Tab. 7 hervorgeht, zeigen die Sauerstoffatome sehr hohe Temperaturbewegung mit stark ausgeprägter Anisotropie, wobei die größte mittlere Schwingungsamplitude stets senkrecht oder fast senkrecht zur Si—O-Bindungsrichtung liegt, was zu einer zusätzlichen Steigerung des Effektes beiträgt.

Zur Berechnung der Korrekturen für die Abstände sind gewisse Annahmen über die gegenseitige Abhängigkeit der Temperaturbewegung

<sup>6</sup> P. B. Jamieson und L. S. Dent Glasser, Acta Cryst. [Kopenhagen] **20**, 688 (1966).

<sup>7</sup> W. R. Busing und H. A. Levy, Acta Cryst. [Kopenhagen] **17**, 142 (1964).

Tabelle 4. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden für  $\text{Li}_4\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 

<i>hkl</i>	$ F_0 $	$ F_c $	<i>hkl</i>	$ F_0 $	$ F_c $	<i>hkl</i>	$ F_0 $	$ F_c $
(001)	19,3	17,0	(131)	25,4	25,0	(262)	8,7	7,6
(002)	80,4	72,8	(132)	9,3	8,9	(282)	6,8	6,0
(003)	9,4	9,7	(133)	26,2	28,4	(290)	9,2	9,4
(004)	11,5	9,4	(134)	12,8	12,5	(330)	40,7	37,7
(005)	11,8	8,4	(135)	10,3	8,6	(331)	15,5	18,3
(006)	17,2	13,2	(136)	4,3	5,3	(332)	17,9	16,6
(011)	30,6	32,2	(141)	10,1	12,1	(333)	20,7	19,5
(013)	11,2	11,7	(142)	11,9	12,5	(334)	7,7	9,0
(020)	2,7	3,7	(143)	14,4	15,3	(341)	14,9	14,6
(021)	8,9	10,0	(144)	10,4	11,2	(342)	9,0	8,3
(023)	12,2	11,6	(145)	5,6	4,7	(343)	8,4	8,4
(024)	6,0	6,4	(151)	14,2	12,7	(351)	15,1	12,7
(031)	8,2	7,3	(152)	7,8	6,1	(353)	7,7	7,5
(032)	13,7	14,6	(154)	6,4	5,2	(360)	13,3	8,8
(033)	5,5	6,6	(160)	15,9	14,2	(361)	9,4	6,6
(034)	15,1	15,0	(161)	16,1	14,3	(362)	7,7	6,0
(035)	8,3	8,5	(163)	11,4	11,6	(370)	18,4	14,5
(036)	4,7	5,9	(170)	11,6	12,3	(371)	9,1	8,8
(040)	49,3	49,5	(171)	6,8	6,1	(372)	7,0	5,4
(041)	15,3	15,2	(173)	10,1	7,9	(373)	10,2	10,2
(042)	19,7	18,7	(180)	6,2	4,2	(381)	6,2	5,5
(043)	18,0	18,8	(183)	6,1	8,0	(440)	36,4	32,6
(044)	12,6	11,8	(191)	4,4	4,0	(441)	13,4	12,3
(051)	10,4	12,0	(221)	5,7	4,7	(442)	16,2	15,0
(060)	23,2	21,2	(222)	14,4	15,3	(443)	13,0	11,9
(061)	8,3	7,0	(224)	14,4	14,8	(444)	6,9	5,4
(062)	12,1	9,4	(225)	8,2	7,7	(450)	7,2	5,9
(063)	10,3	8,4	(226)	5,0	5,1	(451)	8,9	7,7
(071)	12,1	11,2	(231)	18,6	18,8	(453)	9,1	8,4
(072)	7,2	6,1	(233)	19,1	19,9	(460)	12,9	9,5
(110)	17,6	11,8	(234)	8,2	7,8	(461)	7,6	5,2
(111)	34,0	32,3	(240)	11,8	11,2	(462)	7,3	7,2
(113)	21,7	21,8	(242)	10,6	9,6	(463)	8,0	7,2
(114)	8,0	8,1	(244)	8,1	6,6	(471)	8,4	5,5
(120)	69,1	59,8	(250)	45,6	43,2	(551)	11,3	9,2
(121)	24,2	23,2	(251)	13,0	10,7	(560)	11,0	10,0
(122)	19,1	18,5	(252)	21,2	19,6	(561)	8,9	6,2
(123)	24,2	24,2	(253)	14,2	12,8	(563)	8,5	8,8
(124)	12,4	12,5	(254)	8,4	6,8	(580)	8,9	9,5
(126)	8,8	8,6	(261)	14,0	11,3			

der beiden beteiligten Atome zu treffen. Diese Abhängigkeit liegt in der Regel zwischen den beiden Grenzfällen der vollständig unkorrelierten Bewegung und der stark korrelierten Bewegung in Form eines „Reitens“ des leichteren Atoms auf dem schweren Atom. Für die Si—O-Abstände wurde der Mittelwert der Korrekturen für diese beiden Grenzfälle als der

Tabelle 5. Interatomare Abstände für  $\text{Li}_4\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  mit und ohne Korrektur für die Temperaturbewegung

	ohne Berücksichtigung der Temperaturbewegung, Å	mit Korrektur für Temperaturbewegung, Å	für $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ mit Korrektur, Å
Si—O (1)	$1,657 \pm 0,043$	1,715	1,695
—O (2)	$1,568 \pm 0,033$	1,606	1,625
—O (3,3')	$1,582 \pm 0,022$	1,630	1,636
Mittelwert	1,597	1,645	1,648
Li—O (2)	$1,957 \pm 0,057$	2,006	1,965
—O (3)	$2,000 \pm 0,050$	2,055	2,031
—O (3')	$1,948 \pm 0,050$	2,007	1,903
—O (3'')	$1,857 \pm 0,050$	1,911	1,963
Mittelwert	1,940	1,995	1,966

Tabelle 6. Interatomare Winkel für  $\text{Li}_4\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  mit Standardabweichungen

O (1)—Si—O (2)	$112,6 \pm 2,0^\circ$	O (2)—Li—O (3)	$108,7 \pm 2,5^\circ$
—O (3,3')	$103,6 \pm 1,8^\circ$	—O (3')	$113,8 \pm 2,5^\circ$
O (2)—Si—O (3,3')	$113,2 \pm 1,5^\circ$	—O (3'')	$128,7 \pm 2,5^\circ$
O (3)—Si—O (3')	$109,8 \pm 1,5^\circ$	O (3)—Li—O (3')	$98,1 \pm 2,4^\circ$
		—O (3'')	$101,3 \pm 2,4^\circ$
Si—O (1)—Si'	$134,9 \pm 3,3^\circ$	O (3)—Li—O (3'')	$101,7 \pm 2,5^\circ$

Tabelle 7. Größe und Orientierung der atomaren Schwingungsellipsoide in  $\text{Li}_4\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 

Atom	$B^*$ , Å <sup>2</sup>	Achse	Mittlere Schwingungsamplitude, Å	Orientierung bez. der kristallograph. Achsen in Grad		
				$a_1$	$a_2$	$c$
Si	2,20 $\pm 0,14$	1	$0,16 \pm 0,01$	130	50	113
		2	$0,18 \pm 0,01$	106	74	23
		3	$0,20 \pm 0,01$	45	45	90
O (1)	3,27 $\pm 0,50$	1	$0,10 \pm 0,06$	90	90	0
		2	$0,18 \pm 0,06$	135	45	90
		3	$0,42 \pm 0,06$	45	45	90
O (2)	3,18 $\pm 0,29$	1	$0,14 \pm 0,03$	97	83	10
		2	$0,22 \pm 0,03$	45	45	90
		3	$0,27 \pm 0,03$	46	134	80
O (3)	3,82 $\pm 0,29$	1	$0,10 \pm 0,02$	71	24	104
		2	$0,20 \pm 0,02$	101	71	22
		3	$0,33 \pm 0,02$	22	105	73

\* Isotrope Temperaturfaktoren aus der 3. Verfeinerungsstufe.

plausibelste Wert gewählt, für die Korrektur der Li—O-Abstände wurde unabhängige Temperaturbewegung angenommen. Der Mittelwert der korrigierten Si—O-Abstände (Tab. 5) erhöht sich nun für  $\text{Li}_4\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  auf 1,645 Å und für  $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  auf 1,648 Å, womit vorzügliche Übereinstimmung der beiden Werte erzielt wird.

Die Lithiumatome liegen in tetraedrischer Sauerstoffumgebung vor und besetzen eine Position, die mit der achtzähligen Lage von Li(2) in der Struktur von  $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  identisch ist (Tab. 3). Bei der Reaktion von  $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  zu  $\text{Li}_4\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  werden ausschließlich die Lithiumatome auf der vierzähligen Lage mit der ungewöhnlichen Koordinationszahl [5] und dem relativ großen mittleren Li—O-Abstand von 2,18 Å aus dem Gitterverband entfernt. Der Ladungsausgleich erfolgt durch Aufnahme von Wasserstoffionen in das Kristallgitter.

Wie schon bemerkt, war eine direkte Bestimmung der Wasserstoffpositionen nicht möglich. Indirekt kann jedoch ein Vorschlag für die Verteilung der Wasserstoffatome aus den unterschiedlichen Si—O-Bindungslängen abgeleitet werden. Diese Abstände bilden in erster Näherung ein reziprokes Maß für die elektrostatische Bindungsstärke der Sauerstoffatome (vgl. z. B. *Völlenkle, Wittmann und Nowotny*<sup>1</sup>), die unter anderem auch den Anteil der Bindungsstärke der Wasserstoffatome enthalten muß. Eine befriedigende Erklärung der beobachteten Abstandsunterschiede in der  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Gruppe gelingt nur unter der Annahme ungefähr gleich großer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Wasserstoffatome bei allen Sauerstoffatomen.

Eine weitere Möglichkeit zur indirekten Lokalisierung der Wasserstoffatome bietet sich durch das Aufsuchen von Wasserstoffbrückenbindungen an. Etwas überraschend enthält nun die Struktur — mit Ausnahme der Kanten der  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder — keine Sauerstofflagen mit Abständen unter 3 Å. Eine naheliegende Lösung dieses Problems liegt wieder bei den sehr großen Schwingungsamplituden der Sauerstoffatome, die sich für kurze Zeit wesentlich näher kommen können, als es die mittleren Abstände wiedergeben. Dies kann zu einer kurzzeitigen Ausbildung von Wasserstoffbrücken führen und damit auch zu einem häufigen Platzwechsel der Wasserstoffatome. Ein derartiger Platzwechselmechanismus würde auch eine gute Voraussetzung für die Beibehaltung des grundlegenden strukturellen Aufbaues bei der Reaktion von  $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  zu  $\text{Li}_4\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  bilden.

Die Rechenarbeiten konnten mit der Rechenanlage IBM 7040 des Instituts 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.