

Die Kristallstruktur des Lithium-enneagermanats $\text{Li}_4[\text{Ge}_9\text{O}_{20}]^*$

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 12. Oktober 1970)

The Crystal Structure of Lithium Enneagermanate $\text{Li}_4[\text{Ge}_9\text{O}_{20}]$

The crystal structure of lithium enneagermanate, $\text{Li}_4[\text{Ge}_9\text{O}_{20}]$, has been determined and refined by least-squares, using three-dimensional single-crystal data. The compound crystallizes with monoclinic symmetry ($a = 12.43$, $b = 8.00$, $c = 7.49$ Å, $\beta = 91.0^\circ$; $C2-C_2^3$) building up a framework structure which exhibits some similarity with the structures of $\text{Li}_2[\text{Ge}_4\text{O}_9]$ and $\text{Li}_2[\text{Ge}_7\text{O}_{15}]$. Out of the 18 Ge-atoms in the unit cell 14 are surrounded tetrahedrally by oxygen showing an average distance of 1.757 Å; the remaining 4 Ge-atoms are octahedrally coordinated with an average distance of 1.886 Å.

Die Kristallstruktur von Lithium-enneagermanat $\text{Li}_4[\text{Ge}_9\text{O}_{20}]$ wird an Hand dreidimensionaler Einkristalldaten ermittelt und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert ($R = 0,083$). Die monoklin kristallisierende Verbindung ($a = 12,43$; $b = 8,00$; $c = 7,49$ Å; $\beta = 91,0^\circ$; $C2-C_2^3$) besitzt eine Gerüststruktur, die einen ähnlichen Aufbau wie $\text{Li}_2[\text{Ge}_4\text{O}_9]$ und $\text{Li}_2[\text{Ge}_7\text{O}_{15}]$ zeigt. Von den 18 Ge-Atomen in der Elementarzelle liegen 14 in tetraedrischer Koordination mit einem mittleren Ge—O-Abstand von 1,757 Å vor; 4 Ge-Atome sind oktaedrisch umgeben, mit einem mittleren Ge—O-Abstand von 1,886 Å.

Im Zweistoffsystem $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ sind auf der GeO_2 -reichen Seite drei durch Einkristalldaten charakterisierte Verbindungen bekannt¹: $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, $\text{Li}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ und $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Durch Kristallstrukturbestimmungen konnte gezeigt werden, daß das Tetragermanat, $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, und das Heptagermanat, $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, Gerüststrukturen darstellen, die aus tetraedrischen $[\text{GeO}_4]$ - und oktaedrischen $[\text{GeO}_6]$ -Gruppen aufgebaut sind^{2, 3}.

* Herrn Professor Dr. O. Hromatka zum 65. Geburtstag gewidmet.

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

² H. Völlenkle, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **100**, 79 (1969).

³ H. Völlenkle, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **101**, 46 (1970).

In beiden Fällen überwiegt die tetraedrische Koordination, in der bei $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ 75% und bei $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ 85,7% der Ge-Atome vorliegen. Bei der Struktur des Natrium-eneagermanats, $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ ⁴, und den isotypen Verbindungen $\text{K}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ ⁵ und $\text{Ag}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ ⁶, geht hingegen der Anteil der tetraedrischen Koordination auf 55,5% zurück, obwohl diese Verbindungen der Zusammensetzung nach zwischen den beiden oben genannten Lithiumgermanaten liegen. Mit der Aufklärung der Struktur des Lithium-eneagermanats soll hier eine Lücke geschlossen und damit eine weitere Voraussetzung geschaffen werden für die Beantwortung der Frage nach der Abhängigkeit der Germaniumkoordination von Zusammensetzung und Kationengröße.

Herstellung der Verbindung

Als Ausgangsprodukte dienen Li_2CO_3 (reinst, Merck) und GeO_2 (99,999%, Quarzform; Loba-Chemie, Wien), die im molaren Verhältnis 2 : 9 im Pt-Tiegel auf 1200° C erhitzt wurden. Das Lithium-eneagermanat erhält man nun durch Abkühlen der so erhaltenen Schmelze an Luft (etwa 0,5 g). Dazu ist zu bemerken, daß zu rasches Abkühlen, wie z. B. Abschrecken des Tiegels in Wasser, keine Kristallisation zuläßt und zur Bildung eines Glases führt, während zu langsames Abkühlen die Bildung der Nachbarphasen zur Folge hat.

Röntgenographische Untersuchungen

Nach dem beschriebenen Verfahren konnten röntgenographisch einphasige Produkte gewonnen werden (Tab. 1). Zunächst wurde ein länglich prismatischer Einkristall um die Längsrichtung einjustiert; diese Richtung erwies sich als die Zonenachse [101] bezüglich der bereits früher beschriebenen monoklinen Elementarzelle¹. Ein Bruchstück dieses Einkristalls mit den ungefähren Abmessungen $0,05 \times 0,05 \times 0,03$ mm diente für *Weissenberg*-Aufnahmen um [010] und zur Strukturermittlung (CuK-Strahlung; 0. bis 6. Schichtlinie).

Als Gitterparameter für die C-zentrierte Elementarzelle ($h + k = 2n$) wurden aus den Einkristallaufnahmen folgende Werte berechnet:

$$\begin{aligned} a &= 12,43 \text{ \AA}, \\ b &= 8,00 \text{ \AA}, \\ c &= 7,49 \text{ \AA}, \\ \beta &= 91,0^\circ. \end{aligned}$$

Die Zelle enthält 2 Formeleinheiten $\text{Li}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$. Die Intensitäten der Reflexe wurden visuell durch Vergleich mit einer Schwärzungsskala ermittelt und mit dem Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigiert.

Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstruktur

Eine dreidimensionale zugespitzte Patterson-Synthese konnte nach wiederholten Superpositionen einer Projektion auf ($x0z$) nach den x - und

⁴ N. Ingrid und G. Lundgren, Acta Chem. Scand. **17**, 617 (1963).

⁵ A. Wittmann und P. Papamantellos, Mh. Chem. **91**, 855 (1960).

⁶ A. Wittmann und E. Modern, Mh. Chem. **96**, 1154 (1965).

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von $\text{Li}_4[\text{Ge}_9\text{O}_{20}]$; $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $\sin^2 \vartheta \leq 0,150$

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intens., ber.	Intens., beob.
(110)	13,1	13,2	17	s
($\bar{1}$ 11)	23,5	23,4	100	st ⁺
(201)	26,4	26,7	75	st
(020)	37,1	37,1	68	st
(002)	42,4	43,9	11	m
(310)	43,9		17	
($\bar{3}$ 11)	53,8	55,3	21	st—d
(311)	55,2		25	
(112)	55,9		27	
($\bar{2}$ 21)	62,7	63,1	32	mst
(221)	63,7		29	
($\bar{4}$ 01)	71,3	71,4	38	mst
(022)	79,5	79,3	73	st
(312)	87,6	87,9	28	m
($\bar{2}$ 22)	94,0	93,9	10	ss
($\bar{1}$ 31)	97,8	98,1	10	mst
(131)	98,2		25	
(420)	98,7		24	
(402)	102,1	101,7	13	ss
(510)	105,5	107,1	13	m—d
(402)	105,7		10	
($\bar{1}$ 13)	107,8		15	
($\bar{4}$ 21)	108,4		8	
($\bar{5}$ 11)	115,0	114,7	30	m
($\bar{3}$ 31)	128,1	128,4	6	ss
(331)	129,5		5	
(023)	132,4	132,0	20	s
(313)	141,2	142,8	12	s—d
(422)	142,9		8	
($\bar{5}$ 12)	145,6		6	

z -Parametern der Ge-Positionen aufgelöst werden. Die noch fehlenden y -Parameter wurden sodann mit Hilfe der nunmehr bekannten Parameter direkt aus der dreidimensionalen Synthese abgeleitet.

Als nächster Schritt wurde mit den Phasen der Ge-Atome eine dreidimensionale Fourier-Synthese berechnet, aus der bereits sämtliche Sauerstofflagen abzulesen waren (Raumgruppe $C2-C_2^3$). Die weitere Verfeinerung der Struktur erfolgte mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate unter Berücksichtigung isotroper Temperaturfaktoren für jede Atomlage und getrennter Skalierungsfaktoren für die einzelnen Schichtlinien. Für die Gewichte wurden die Werte nach *Hughes*^{7, 8}

⁷ *E. W. Hughes*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1737 (1941).

⁸ International Tables for X-Ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, Vol. **2** (1959).

Tabelle 2. Atomparameter und Temperaturkoeffizienten für $\text{Li}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$; Werte in Klammern geben die Standardabweichungen der letzten Stellen an (Raumgruppe $\text{C}2-\text{C}2^3$)

Atom	Punktlage	x	y	z	B
Ge(1)	2(b)	0	0,2340 (11)	0,5	0,84 (10)
Ge(2)	4(c)	0,0946 (3)	0,5886 (10)	0,3284 (5)	0,85 (8)
Ge(3)	4(c)	0,0990 (3)	—0,0159 (10)	0,2393 (5)	0,67 (7)
Ge(4)	4(c)	0,2650 (3)	0,6566 (9)	0,0506 (5)	0,75 (8)
Ge(5)	4(c)	0,3477 (3)	0,0000	0,2938 (5)	0,64 (7)
Li(1)	2(a)	0	0,3009 (285)	0	4,51 (3,84)
Li(2)	2(b)	0,5	0,1756 (242)	0	3,23 (2,78)
Li(3)	4(c)	0,2885 (76)	0,3706 (146)	0,3774 (119)	2,64 (1,64)
O(1)	4(c)	0,0689 (22)	0,7743 (45)	0,2031 (36)	0,99 (50)
O(2)	4(c)	0,1149 (21)	0,0787 (46)	0,0269 (34)	0,93 (45)
O(3)	4(c)	0,1177 (21)	0,3550 (41)	0,5036 (36)	0,90 (47)
O(4)	4(c)	0,2067 (17)	0,0041 (43)	0,3857 (27)	0,12 (35)
O(5)	4(c)	0,2152 (18)	0,5334 (37)	0,2251 (30)	0,14 (40)
O(6)	4(c)	0,3120 (23)	0,8472 (45)	0,1210 (35)	0,92 (47)
O(7)	4(c)	0,3271 (22)	0,1780 (47)	0,1361 (37)	1,13 (49)
O(8)	4(c)	0,3905 (19)	0,1664 (44)	0,4522 (30)	0,39 (40)
O(9)	4(c)	0,4884 (23)	0,5878 (48)	0,3154 (36)	1,20 (48)
O(10)	4(c)	0,4927 (17)	—0,0287 (41)	0,2163 (27)	0,00 (34)

eingesetzt und zunächst die Atomformfaktoren für neutrale Atome verwendet⁹. Nach 6 Zyklen der Ausgleichsrechnung reduzierte sich der R -Wert* von 0,152 auf 0,087, wobei der Beitrag der Li-Atome zum Strukturfaktor noch nicht enthalten war. Die Lagen dieser Atome konnten einer anschließend gerechneten dreidimensionalen Differenz-Synthese mit den Koeffizienten ($F_0 - F_{\text{c}[\text{Ge}_9\text{O}_{20}]}$) entnommen werden und verbesserten den R -Wert nach weiteren 2 Zyklen auf 0,0835. Die in Tab. 2 wiedergegebenen Atomparameter entstammen einer weiteren Verfeinerung, der die Atomformfaktoren für die Ionen Li^+ , Ge^{4+} und O^{2-} zugrunde gelegt wurden^{9, 10} ($R = 0,0829$). Tab. 3 enthält eine Gegenüberstellung der beobachteten und berechneten Strukturamplituden; insgesamt wurden 84% der durch die Aufnahmen prinzipiell erfaßbaren Reflexe beobachtet.

Abb. 1 gibt eine mit den verfeinerten Parametern berechnete Elektronendichteverteilung wieder.

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

⁹ International Tables for X-Ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, Vol. 3 (1962).

¹⁰ T. Suzuki, Acta Cryst. [Kopenhagen] 13, 279 (1960).

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden für $\text{Li}_4[\text{Ge}_9\text{O}_{20}]$

$h k l$	$ F_o $	$ F_c $	$h k l$	$ F_o $	$ F_c $	$h k l$	$ F_o $	$ F_c $
(001)	28	26	(60 $\bar{1}$)	119	120	(111)	45	54
(002)	132	125	(60 $\bar{2}$)	52	46	(112)	160	164
(003)	119	109	(60 $\bar{3}$)	106	108	(113)	32	36
(004)	203	180	(60 $\bar{4}$)	77	67	(114)	188	177
(005)	104	117	(60 $\bar{5}$)	108	112	(115)	63	61
(007)	70	67	(60 $\bar{7}$)	66	74	(116)	71	73
(00 $\bar{1}$)	28	26	(60 $\bar{8}$)	53	49	(118)	47	57
(00 $\bar{2}$)	132	125	(609)	71	89	(119)	48	46
(00 $\bar{3}$)	119	109	(800)	165	153	(11 $\bar{1}$)	147	195
(00 $\bar{4}$)	203	180	(801)	237	233	(11 $\bar{2}$)	50	68
(00 $\bar{5}$)	104	117	(802)	54	38	(11 $\bar{3}$)	179	173
(00 $\bar{7}$)	70	67	(803)	186	155	(11 $\bar{4}$)	38	43
(200)	25	13	(804)	195	168	(11 $\bar{5}$)	127	149
(201)	259	250	(805)	70	64	(11 $\bar{6}$)	142	170
(202)	36	37	(806)	58	40	(11 $\bar{7}$)	127	120
(204)	91	95	(807)	56	60	(118)	115	108
(208)	126	140	(808)	37	42	(11 $\bar{9}$)	49	50
(20 $\bar{1}$)	70	83	(80 $\bar{1}$)	236	253	(310)	132	112
(20 $\bar{2}$)	101	111	(80 $\bar{2}$)	174	186	(311)	159	156
(20 $\bar{3}$)	152	171	(80 $\bar{3}$)	184	197	(312)	236	212
(20 $\bar{4}$)	45	42	(80 $\bar{4}$)	69	57	(313)	197	186
(20 $\bar{6}$)	192	189	(80 $\bar{6}$)	68	73	(314)	41	37
(20 $\bar{7}$)	50	60	(80 $\bar{8}$)	29	18	(315)	324	340
(20 $\bar{8}$)	45	44	(1000)	117	118	(317)	126	123
(209)	114	106	(1001)	68	59	(318)	63	63
(400)	90	86	(1004)	85	76	(319)	62	61
(401)	149	112	(1005)	80	59	(31 $\bar{1}$)	141	139
(402)	194	190	(1006)	79	63	(31 $\bar{2}$)	71	88
(404)	162	134	(100 $\bar{1}$)	118	116	(31 $\bar{3}$)	49	60
(405)	46	36	(100 $\bar{3}$)	86	79	(314)	57	63
(407)	97	115	(100 $\bar{7}$)	125	130	(31 $\bar{5}$)	80	79
(409)	77	69	(1200)	121	126	(31 $\bar{6}$)	125	133
(40 $\bar{1}$)	242	310	(1201)	120	133	(318)	64	69
(40 $\bar{2}$)	192	218	(1203)	80	69	(31 $\bar{9}$)	45	35
(40 $\bar{3}$)	120	123	(1204)	85	73	(510)	178	161
(40 $\bar{4}$)	89	95	(1205)	124	117	(511)	33	30
(40 $\bar{5}$)	78	72	(120 $\bar{1}$)	120	115	(512)	101	105
(40 $\bar{7}$)	49	46	(120 $\bar{2}$)	69	69	(513)	113	111
(40 $\bar{9}$)	82	71	(120 $\bar{4}$)	151	158	(514)	78	80
(600)	82	83	(120 $\bar{6}$)	56	45	(515)	50	37
(601)	49	40	(1401)	57	42	(516)	104	107
(602)	74	68	(1404)	52	51	(517)	49	53
(603)	58	58	(140 $\bar{1}$)	41	30	(519)	43	47
(604)	64	45	(140 $\bar{3}$)	70	50	(51 $\bar{1}$)	259	260
(605)	69	54	(140 $\bar{4}$)	41	31	(51 $\bar{2}$)	141	133
(606)	99	105	(1600)	61	71	(51 $\bar{3}$)	158	136
(607)	92	95	(110)	74	62	(51 $\bar{4}$)	281	242

Fortsetzung (Tabelle 3)

$h k l$	$ F_o $	$ F_c $	$h k l$	$ F_o $	$ F_c $	$h k l$	$ F_o $	$ F_c $
(51 $\bar{5}$)	139	156	(1314)	74	81	(424)	177	182
(51 $\bar{6}$)	147	152	(1315)	54	49	(425)	61	64
(51 $\bar{7}$)	100	99	(131 $\bar{2}$)	161	157	(426)	74	73
(51 $\bar{8}$)	118	124	(131 $\bar{3}$)	97	88	(427)	87	90
(710)	112	119	(131 $\bar{4}$)	102	93	(428)	42	11
(711)	140	155	(131 $\bar{5}$)	86	83	(429)	63	68
(712)	104	89	(1511)	92	89	(42 $\bar{1}$)	120	127
(713)	113	112	(151 $\bar{1}$)	81	80	(42 $\bar{2}$)	58	56
(714)	198	169	(021)	62	66	(42 $\bar{3}$)	153	161
(715)	90	94	(022)	326	326	(42 $\bar{4}$)	152	151
(716)	88	77	(023)	207	231	(42 $\bar{5}$)	121	123
(717)	110	119	(024)	56	66	(42 $\bar{6}$)	91	71
(718)	40	26	(025)	46	48	(42 $\bar{9}$)	70	73
(71 $\bar{1}$)	49	52	(026)	89	85	(620)	105	116
(71 $\bar{3}$)	45	49	(027)	64	51	(621)	54	48
(71 $\bar{4}$)	120	117	(028)	80	84	(622)	41	32
(71 $\bar{5}$)	73	62	(029)	57	49	(623)	77	84
(71 $\bar{6}$)	103	92	(02 $\bar{1}$)	62	66	(624)	120	120
(71 $\bar{7}$)	65	55	(02 $\bar{2}$)	326	326	(627)	81	93
(71 $\bar{8}$)	49	41	(02 $\bar{3}$)	207	231	(628)	142	144
(910)	116	125	(024)	56	66	(62 $\bar{1}$)	75	78
(912)	121	120	(02 $\bar{5}$)	46	48	(62 $\bar{2}$)	40	46
(913)	72	66	(02 $\bar{6}$)	89	85	(62 $\bar{3}$)	176	171
(914)	52	62	(027)	64	51	(62 $\bar{4}$)	59	60
(915)	51	50	(028)	80	84	(62 $\bar{6}$)	64	58
(916)	45	42	(029)	57	49	(62 $\bar{7}$)	83	79
(917)	44	41	(220)	39	42	(62 $\bar{8}$)	65	63
(91 $\bar{1}$)	95	93	(221)	181	179	(820)	78	77
(91 $\bar{2}$)	120	125	(222)	69	62	(821)	259	257
(91 $\bar{3}$)	72	70	(223)	35	36	(822)	191	167
(91 $\bar{4}$)	127	124	(224)	142	122	(823)	87	81
(91 $\bar{5}$)	102	101	(226)	104	137	(824)	74	72
(91 $\bar{6}$)	115	117	(227)	52	38	(825)	128	136
(91 $\bar{7}$)	93	92	(228)	64	61	(826)	68	53
(1110)	52	48	(229)	75	67	(828)	53	58
(1111)	52	54	(22 $\bar{1}$)	156	188	(82 $\bar{1}$)	183	162
(1112)	127	115	(22 $\bar{2}$)	112	127	(82 $\bar{2}$)	134	139
(1113)	125	126	(22 $\bar{3}$)	59	56	(82 $\bar{3}$)	141	138
(1114)	128	120	(224)	81	86	(824)	104	87
(1115)	61	54	(225)	133	135	(825)	105	96
(1116)	119	120	(226)	73	59	(826)	49	38
(111 $\bar{1}$)	74	71	(227)	90	88	(827)	41	40
(111 $\bar{3}$)	51	47	(228)	91	92	(1020)	51	38
(1114)	49	31	(229)	118	109	(1021)	73	62
(111 $\bar{5}$)	77	56	(420)	199	205	(1022)	74	75
(1116)	45	38	(421)	74	72	(1023)	74	76
(1310)	68	68	(422)	166	146	(1024)	51	36
(1312)	46	46	(423)	55	59	(1025)	67	64

Fortsetzung (Tabelle 3)

$h k l$	$ F_o $	$ F_c $	$h k l$	$ F_o $	$ F_c $	$h k l$	$ F_o $	$ F_c $
(1026)	104	104	(336)	70	71	(935)	65	67
(1027)	71	82	(337)	115	134	(93 $\bar{1}$)	106	114
(102 $\bar{1}$)	103	116	(338)	67	75	(93 $\bar{2}$)	84	79
(102 $\bar{2}$)	64	64	(339)	46	57	(93 $\bar{3}$)	49	46
(102 $\bar{4}$)	90	81	(33 $\bar{1}$)	147	124	(93 $\bar{4}$)	120	118
(1025)	137	137	(33 $\bar{2}$)	61	71	(93 $\bar{6}$)	58	58
(102 $\bar{6}$)	59	55	(33 $\bar{3}$)	101	107	(93 $\bar{7}$)	105	101
(1027)	59	58	(33 $\bar{4}$)	71	92	(1130)	139	156
(1220)	51	58	(335)	104	106	(1131)	98	108
(1221)	125	114	(33 $\bar{6}$)	49	46	(1132)	59	48
(1222)	50	41	(338)	104	103	(1133)	66	77
(1223)	125	120	(339)	37	50	(1134)	105	108
(1224)	74	82	(530)	184	176	(1136)	88	94
(1225)	43	49	(531)	67	59	(113 $\bar{5}$)	66	61
(122 $\bar{1}$)	126	110	(532)	147	139	(113 $\bar{6}$)	41	42
(122 $\bar{2}$)	133	123	(533)	163	165	(1330)	148	139
(122 $\bar{3}$)	83	82	(534)	128	128	(1331)	102	107
(122 $\bar{4}$)	76	64	(535)	49	41	(1332)	56	65
(122 $\bar{6}$)	87	83	(536)	49	49	(1334)	50	54
(1422)	53	59	(538)	33	44	(133 $\bar{1}$)	42	47
(1423)	33	31	(53 $\bar{1}$)	41	40	(133 $\bar{3}$)	91	84
(1424)	31	35	(53 $\bar{2}$)	205	178	(133 $\bar{4}$)	76	71
(142 $\bar{2}$)	55	61	(533)	198	176	(1335)	89	103
(142 $\bar{3}$)	69	70	(53 $\bar{4}$)	179	166	(1530)	30	28
(142 $\bar{4}$)	37	38	(53 $\bar{5}$)	48	42	(1531)	28	25
(130)	77	79	(53 $\bar{6}$)	139	138	(153 $\bar{1}$)	95	88
(131)	244	217	(537)	78	72	(153 $\bar{2}$)	50	56
(132)	59	51	(538)	60	51	(041)	108	108
(133)	33	42	(730)	81	68	(042)	190	200
(134)	136	130	(731)	202	160	(043)	98	105
(135)	78	87	(732)	245	200	(044)	165	153
(136)	85	99	(733)	92	94	(046)	85	96
(137)	68	77	(734)	69	73	(048)	74	70
(139)	44	43	(735)	120	118	(04 $\bar{1}$)	108	108
(13 $\bar{1}$)	121	130	(736)	65	66	(04 $\bar{2}$)	190	200
(13 $\bar{2}$)	37	43	(737)	66	64	(04 $\bar{3}$)	98	105
(13 $\bar{3}$)	73	68	(73 $\bar{1}$)	71	76	(04 $\bar{4}$)	165	153
(13 $\bar{4}$)	157	166	(73 $\bar{2}$)	121	128	(04 $\bar{6}$)	85	96
(135)	156	169	(733)	65	57	(048)	74	70
(13 $\bar{6}$)	49	51	(73 $\bar{4}$)	68	53	(240)	94	94
(138)	108	106	(73 $\bar{6}$)	81	70	(241)	84	73
(139)	32	35	(737)	49	41	(242)	74	74
(330)	20	6	(738)	46	53	(243)	103	88
(331)	148	115	(930)	81	80	(244)	189	202
(332)	212	211	(931)	106	105	(245)	67	69
(333)	321	304	(932)	137	138	(246)	109	103
(334)	72	81	(933)	49	36	(247)	64	70
(335)	47	52	(934)	49	55	(248)	71	72

Fortsetzung (Tabelle 3)

$h k l$	$ F_o $	$ F_c $	$h k l$	$ F_o $	$ F_c $	$h k l$	$ F_o $	$ F_c $
(241̄)	107	124	(842̄)	58	52	(354)	110	111
(242̄)	169	184	(844̄)	97	96	(355)	116	103
(243̄)	144	143	(845̄)	132	136	(356)	46	58
(244̄)	73	65	(847̄)	53	51	(358)	25	32
(245̄)	94	100	(1042)	68	62	(351̄)	170	172
(246̄)	84	70	(1043)	124	118	(352̄)	49	52
(247̄)	157	159	(1044)	54	53	(353̄)	90	96
(248̄)	62	66	(1045)	85	89	(354̄)	78	85
(440)	106	110	(1046)	62	68	(355̄)	106	102
(441)	143	152	(1041̄)	60	57	(357̄)	113	104
(442)	124	104	(1042̄)	59	49	(358̄)	65	58
(443)	70	69	(1043̄)	116	118	(550)	166	139
(445)	108	94	(1044̄)	110	107	(551)	108	104
(446)	118	129	(1045̄)	97	94	(552)	164	160
(448)	44	55	(1046̄)	87	80	(553)	109	117
(441̄)	71	65	(1240)	44	39	(555)	67	77
(442̄)	158	154	(1241)	87	84	(556)	43	49
(443̄)	226	198	(1244)	72	74	(557)	60	68
(444)	78	64	(1245)	43	57	(551̄)	93	95
(445̄)	68	56	(1241̄)	44	41	(552̄)	182	167
(446̄)	97	90	(1242̄)	74	77	(553̄)	44	33
(447)	97	93	(1243̄)	111	120	(554̄)	124	120
(448̄)	56	45	(1244̄)	48	58	(556̄)	76	81
(640)	134	123	(1245̄)	60	61	(750)	198	178
(641)	138	111	(1440)	61	63	(751)	63	63
(642)	84	85	(1442)	30	36	(752)	92	89
(643)	45	49	(1441̄)	73	62	(753)	150	143
(644)	83	71	(1442̄)	75	70	(754)	82	89
(645)	97	84	(150)	72	63	(756)	47	45
(646)	129	133	(151)	201	191	(757)	35	39
(647)	46	42	(152)	53	52	(751̄)	63	68
(648)	71	92	(153)	130	140	(752̄)	159	135
(641̄)	79	76	(154)	61	70	(753̄)	82	76
(642̄)	83	87	(155)	58	60	(755̄)	55	48
(643̄)	110	120	(156)	66	61	(756̄)	56	37
(644̄)	96	93	(157)	72	76	(757̄)	79	78
(645̄)	138	141	(158)	42	46	(950)	135	120
(646̄)	80	78	(151̄)	126	128	(951)	82	97
(647̄)	55	48	(152̄)	171	172	(952)	67	67
(648̄)	30	30	(153̄)	91	104	(953)	65	67
(840)	46	55	(154̄)	97	106	(954)	43	44
(841)	80	75	(156̄)	66	78	(955)	65	73
(842)	58	59	(157̄)	83	79	(956)	47	47
(843)	119	121	(158̄)	51	58	(951̄)	67	68
(844)	69	59	(350)	98	104	(952̄)	67	62
(845)	79	77	(351)	210	193	(953̄)	47	46
(847)	79	97	(352)	50	54	(954̄)	44	46
(841̄)	160	170	(353)	90	88	(955̄)	55	58

Fortsetzung (Tabelle 3)

$h k l$	$ F_o $	$ F_c $	$h k l$	$ F_o $	$ F_c $	$h k l$	$ F_o $	$ F_c $
(95 $\bar{6}$)	72	76	(06 $\bar{6}$)	115	126	(660)	69	73
(1150)	99	100	(06 $\bar{7}$)	41	32	(661)	70	67
(1151)	62	60	(260)	186	155	(663)	96	87
(1152)	103	101	(261)	84	88	(664)	104	96
(1154)	81	75	(262)	146	140	(665)	39	44
(1155)	51	47	(263)	38	40	(666)	102	106
(115 $\bar{1}$)	54	49	(264)	103	106	(66 $\bar{1}$)	40	40
(115 $\bar{2}$)	104	99	(266)	97	109	(66 $\bar{2}$)	186	174
(115 $\bar{3}$)	48	54	(267)	118	119	(66 $\bar{3}$)	74	74
(115 $\bar{5}$)	50	54	(26 $\bar{1}$)	92	107	(66 $\bar{4}$)	60	57
(1350)	33	33	(26 $\bar{2}$)	79	79	(66 $\bar{5}$)	98	92
(1351)	54	62	(26 $\bar{3}$)	100	91	(66 $\bar{7}$)	89	97
(1352)	87	87	(26 $\bar{4}$)	118	119	(861)	105	109
(135 $\bar{1}$)	119	111	(265)	114	116	(863)	72	71
(135 $\bar{2}$)	41	49	(26 $\bar{6}$)	40	39	(865)	57	56
(135 $\bar{3}$)	69	75	(267)	72	75	(866)	70	74
(061)	120	101	(460)	33	33	(86 $\bar{3}$)	119	134
(062)	74	74	(461)	60	56	(86 $\bar{4}$)	56	66
(063)	45	41	(462)	46	46	(1060)	70	78
(064)	83	78	(463)	116	123	(1062)	38	43
(065)	43	33	(464)	105	100	(1063)	50	57
(066)	115	126	(46 $\bar{1}$)	153	158	(106 $\bar{1}$)	40	46
(067)	41	32	(46 $\bar{2}$)	129	130	(106 $\bar{2}$)	77	83
(06 $\bar{1}$)	120	101	(46 $\bar{3}$)	58	51	(106 $\bar{3}$)	125	121
(06 $\bar{2}$)	74	74	(46 $\bar{4}$)	61	62	(1065)	29	41
(06 $\bar{3}$)	45	41	(465)	120	118	(1262)	51	51
(06 $\bar{4}$)	83	78	(467)	64	63	(126 $\bar{1}$)	118	115
(065)	43	33						

Diskussion der Kristallstruktur

Die Kristallstruktur des Lithium-enneagermanats $\text{Li}_4[\text{Ge}_9\text{O}_{20}]$ enthält ebenso wie die von $\text{Li}_2[\text{Ge}_4\text{O}_9]$ und $\text{Li}_2[\text{Ge}_7\text{O}_{15}]$ ein Gerüst, das aus $[\text{GeO}_4]$ -Tetraedern und $[\text{GeO}_6]$ -Oktaedern aufgebaut ist. Wie aus Abb. 2 zu ersehen ist, bilden die tetraedrischen Gruppen in sich geschlossene, schichtförmige Verbände aus, die parallel zu (201) verlaufen und über isolierte $[\text{GeO}_6]$ -Oktaeder zu einem dreidimensionalen Gerüst vernetzt werden. Diese „Schichten“ bestehen ausschließlich aus 16gliedrigen Ringen von tetraedrischen Gruppen und sind somit eher als weitmaschige Netze anzusprechen (Abb. 3). Wie beim Lithiumtetra- und -heptagermanat kann der tetraedrische Bauverband aus Sechserketten abgeleitet werden, die beim Enneagermanat parallel zu [010] verlaufen (Abb. 3) und über zusätzliche Tetraeder zu den vorliegenden Netzen verknüpft werden; die beiden zusätzlichen Tetraeder liegen in Abb. 3 zwischen zwei Sechserketten, die hier von oben nach unten verlaufen. Auf

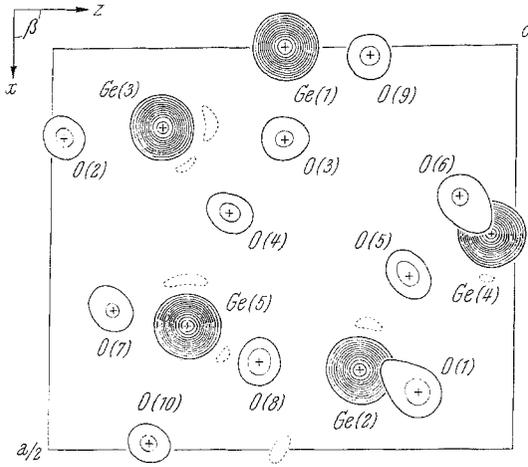


Abb. 1. Dreidimensionale Fourier-Synthese für $\text{Li}_4[\text{Ge}_9\text{O}_{20}]$; Lage der Maxima in der asymmetrischen Einheit durch entsprechende Schnitte parallel $(x0z)$ wiedergegeben. Die Linien der Elektronendichte sind in Intervallen von $8e/\text{\AA}^3$ gezeichnet, beginnend mit $8e/\text{\AA}^3$

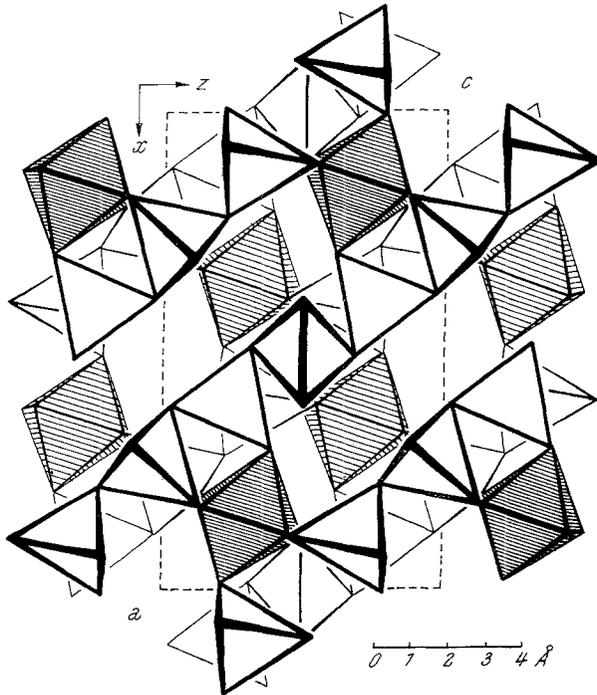


Abb. 2. Anionengerüst der Verbindung $\text{Li}_4[\text{Ge}_9\text{O}_{20}]$, aufgebaut aus $[\text{GeO}_4]$ -Tetraedern und $[\text{GeO}_6]$ -Oktaedern in der Projektion auf $(x0z)$

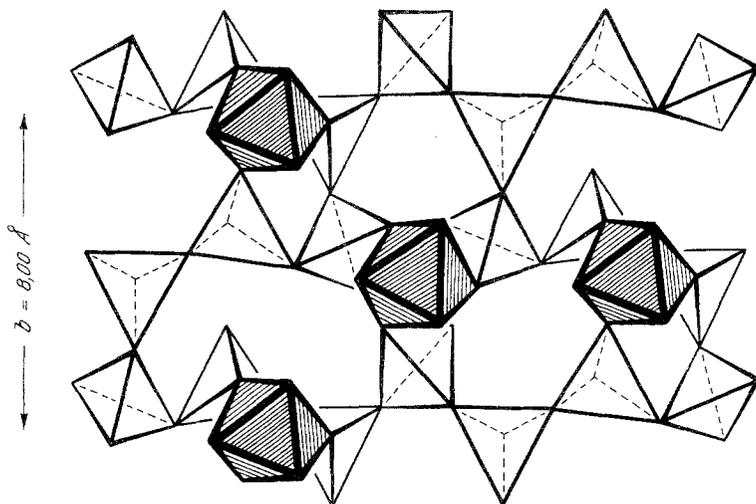


Abb. 3. Wiedergabe eines schichtförmigen Bauverbandes parallel (201) in der Kristallstruktur von $\text{Li}_4[\text{Ge}_9\text{O}_{20}]$

Tabelle 4. Interatomare Abstände (\AA) für $\text{Li}_4[\text{Ge}_9\text{O}_{20}]$ mit Standardabweichungen

Ge(1)—O(3,3')	$1,754 \pm 0,030$	Ge(5)—O(3)	$1,953 \pm 0,029$
—O(9,9')	$1,815 \pm 0,032$	—O(4)	$1,894 \pm 0,027$
Mittelwert	1,784	—O(6)	$1,830 \pm 0,031$
Ge(2)—O(1)	$1,784 \pm 0,031$	—O(7)	$1,865 \pm 0,028$
—O(5)	$1,755 \pm 0,026$	—O(8)	$1,856 \pm 0,028$
—O(8)	$1,764 \pm 0,028$	—O(10)	$1,917 \pm 0,025$
—O(10)	$1,776 \pm 0,026$	Mittelwert	1,886
Mittelwert	1,770	Li(1)—O(2,2')	$2,286 \pm 0,230$
Ge(3)—O(1)	$1,740 \pm 0,031$	—O(6,6')	$2,548 \pm 0,230$
—O(2)	$1,777 \pm 0,030$	—O(10,10')	$2,121 \pm 0,229$
—O(4)	$1,723 \pm 0,027$	Mittelwert	2,318
—O(9)	$1,711 \pm 0,031$	Li(2)—O(1,1')	$1,904 \pm 0,192$
Mittelwert	1,738	—O(7,7')	$2,395 \pm 0,192$
Ge(4)—O(2)	$1,728 \pm 0,030$	—O(10,10')	$2,305 \pm 0,191$
—O(5)	$1,759 \pm 0,026$	Mittelwert	2,201
—O(6)	$1,713 \pm 0,031$	Li(3)—O(3)	$2,342 \pm 0,105$
—O(7)	$1,800 \pm 0,029$	—O(4)	$2,071 \pm 0,105$
Mittelwert	1,750	—O(5)	$1,947 \pm 0,105$
		—O(7)	$2,430 \pm 0,105$
		—O(8)	$2,137 \pm 0,105$
		Mittelwert	2,185

diese Weise gelangt man auch zu einer vom Tetragermanat abweichenden Zusammensetzung: 6 Tetraeder in der Kette plus 1 zusätzliches Tetraeder plus 2 Oktaeder ergeben als Summe 9 Ge-Atome, die sich im Verhältnis 7 : 2 auf Positionen mit 4er- und 6er-Koordination verteilen. Mit einem tetraedrischen Anteil von 77,8% liegt das Enneagermanat bezüglich der Verteilung der Ge-Atome auf die beiden Koordinationen genau zwischen den beiden Nachbarphasen.

Die gefundenen Ge—O-Abstände (Tab. 4) stimmen mit den zu erwartenden Werten von 1,746 Å für $KZ = 4$ (Mittelwert aus 10 Strukturen) und 1,887 Å für $KZ = 6$ (Mittelwert aus 5 Strukturen) gut überein. Hervorzuheben wäre ein relativ kurzer, fünfter Sauerstoffabstand von 2,30 Å in der Koordinationssphäre des Atoms Ge(2), der das vorhandene Sauerstofftetraeder zu einer trigonalen Dipyramide ergänzt.

Der mittlere Bindungswinkel an den Brückensauerstoffatomen zwischen zwei tetraedrischen Gruppen liegt mit $124,6^\circ$, in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen¹¹, merklich unter jenem in Silicatstrukturen.

Die Lithium-Atome besetzen wie die Ge-Atome mit oktaedrischer Koordination Positionen zwischen den netzartigen Bauverbänden. Die Koordination der Lithiumionen selbst kann nur mit etwas stärker verzerrten Polyedern beschrieben werden und besteht bei Li(1) und Li(2) aus 6, bei Li(3) hingegen nur aus 5 Sauerstoffatomen.

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 sind wir der Firma Owens-Illinois, Toledo (Ohio), für die gewährte Unterstützung zu Dank verpflichtet.

¹¹ H. Völlenklee, A. Wittmann und H. Nowotny, Z. Kristallogr. **126**, 37 (1968).