

Die Kristallstruktur der Verbindung $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$

Von

Edmund Plattner, Horst Völlenke und Alfred Wittmann†

Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie,
Technische Universität Wien, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 26. Januar 1976)

The Crystal Structure of the Compound $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$

The crystal structure of dilithiumzinc orthogermanate, $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$, has been determined and refined by *Fourier* syntheses and least-squares, using three dimensional single-crystal data. A final *R*-value of 5.7% was obtained. The monoclinic unit cell (Pn — C_2^2) with the dimensions $a = 6.40$, $b = 5.45$, $c = 5.04 \text{ \AA}$ and $\beta = 90.2^\circ$ contains two formula units $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$. The crystal structure is built up by $[\text{GeO}_4]$ tetrahedra, which are linked together by $[\text{LiO}_4]$ and $[\text{ZnO}_4]$ tetrahedra. The average interatomic distances are found to be: Ge—O = 1.77, Li—O = 2.01 and Zn—O = 1.93 Å.

Im Rahmen von kristallchemischen Untersuchungen des pseudo-binären Schnittes $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{—Zn}_2\text{GeO}_4$ wurden neben den schon bekannten Randphasen Li_4GeO_4 ¹ und Zn_2GeO_4 ² die Verbindungen $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{GeO}_4$ ^{3, 4} und $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ ^{3, 4} aufgefunden. Auf Grund der Ähnlichkeit der Abmessungen der Elementarzellen war für diese Verbindungen eine ausgeprägte Strukturverwandtschaft mit der Hoch-⁵ und Tieftemperaturmodifikation⁶ des Lithium-orthophosphats Li_3PO_4 zu erwarten. Eine analoge Beziehung dürfte für die Silikatverbindungen $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{SiO}_4$ ⁷ und $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ ⁷ bestehen.

Experimenteller Teil

Als Ausgangssubstanzen zur Herstellung der Verbindung $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ dienten Li_2CO_3 (reinst, Merck), ZnO (reinst, Merck) und GeO_2 (99,999%, Quarzform, Loba-Chemie), die in äquimolarem Verhältnis vermischt und in einem Platintiegel bei 1300 °C zur Reaktion gebracht wurden. Das erhaltene Sinterprodukt wurde anschließend 4 Stdn. bei 800 °C getempert.

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ bis $\sin^2 \vartheta = 0,24$ ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung)

<i>hkl</i>	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ ber.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ beob.	Int., ber.	Int., beob.
010	20,0	20,0	0,1	ss
110	34,5	34,5	1000	sst
$\bar{1}01$	37,7	37,7	649,8	sst
101	38,0		561,7	
011	43,3	43,1	6,4	s
$\bar{1}11$	57,7	57,7	155,5	mst
200	57,9		1,3	
111	57,9		180,3	
210	77,9	77,8	530,0	st
020	79,9	79,7	276,1	mst
002	93,4	93,3	512,0	st
120	94,4	94,2	188,0	m
$\bar{2}11$	101,0	101,2	278,1	st
211	101,5		304,2	
021	103,2	103,0	274,6	mst
$\bar{1}21$	117,6	117,6	62,1	m
121	117,9		48,6	
$\bar{1}12$	127,6	127,7	124,8	mst
112	128,1		106,5	
310	150,3	150,3	105,3	m
$\bar{3}01$	153,3	153,2	50,9	m
301	154,1	154,1	50,9	m
$\bar{2}12$	170,8	170,9	96,0	m
212	171,8		92,6	
$\bar{3}11$	173,3	173,3	36,6	m
022	173,3		86,8	
311	174,0		38,1	
$\bar{1}22$	187,5	187,1	66,5	m
122	188,1	188,0	51,9	m
130	194,3	194,3	9,6	ss
031	203,1	202,9	6,0	ss
320	210,3	210,4	57,3	m
$\bar{1}31$	217,5	217,5	65,2	m
131	217,7		85,3	
$\bar{1}03$	224,3	224,0	42,2	ms
103	225,1	225,0	47,8	ms
400	231,8	231,8	161,1	mst
$\bar{3}21$	233,2	233,6	10,1	s
321	234,0		18,0	
230	237,7	237,5	291,4	mst

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurde unter dem Polarisationsmikroskop ein optisch einwandfreier Einkristall mit den Abmessungen $0,03 \text{ mm} \times 0,04 \text{ mm} \times 0,04 \text{ mm}$ ausgewählt. Aus Pulveraufnahmen nach dem *Guinier*-Verfahren und aus Einkristall-Aufnahmen mit einer Prä-

zessions-Kamera ergaben sich folgende Gitterparameter für die monokline Elementarzelle:

$$a = 6,40, b = 5,45, c = 5,04 \text{ \AA} \text{ und } \beta = 90,2^\circ.$$

Die pyknometrisch bestimmte Dichte von $4,04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ führte auf 2 Formeleinheiten $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ in der Elementarzelle.

Integrierte *Weissenberg*-Aufnahmen der nullten bis 5. Schichtebene ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $[010]$ -Achse) lieferten 234 unabhängige Reflexe in der asymmetrischen Einheit, die mit einem Mikrodensitometer photometriert wurden. Die Intensitätswerte wurden nach einer für den verwendeten Röntgenfilm ermittelten Schwärzungskurve umgerechnet und mit *Lorentz*- und *Polarisations*faktoren korrigiert. Die beobachteten Auslöschungen, $h0l$ nur mit $h + l = 2n$, $h00$ nur mit $l = 2n$ vorhanden, entsprechen der Raumgruppe Pn. Tab. 1 enthält die Auswertung eines *Debye*ogramms der Verbindung bis $\sin^2 \vartheta = 0,24$.

Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstruktur

Auf Grund der weitgehenden Übereinstimmung der Beugungsdiagramme, der gleichen Raumgruppe und der gleichen Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle wurden die Atomparameter des Minerals *Liberit*, $\text{Li}_2\text{BeSiO}_4^8$, als Ausgangswerte für die Verfeinerung der Kristallstruktur der Verbindung $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ herangezogen.

Tabelle 2. *Atomparameter und Temperaturkoeffizienten für $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$; Werte in Klammern geben die Standardabweichungen der letzten Stelle an (Raumgruppe Pn — C_s^2)*

Atom	Punktlage	x	y	z	B
Ge	2 (a)	0	0,176 (3)	0	0,8 (3)
Zn	2 (a)	0,253 (1)	0,340 (3)	0,496 (1)	0,7 (3)
Li (1)	2 (a)	0,5	0,133	0	0,6
Li (2)	2 (a)	0,75	0,317	0,5	0,9
O (1)	2 (a)	0,496 (7)	0,134 (9)	0,421 (9)	1,4 (9)
O (2)	2 (a)	0,268 (4)	0,672 (6)	0,382 (6)	0,2 (5)
O (3)	2 (a)	—0,003 (7)	0,187 (1)	0,348 (9)	2,5 (9)
O (4)	2 (a)	0,235 (4)	0,315 (6)	0,880 (6)	0,1 (4)

Die Verfeinerung wurde mit Hilfe von dreidimensionalen *Fourier*-Synthesen durchgeführt. Die Methode der kleinsten Quadrate konnte unter Berücksichtigung isotroper Temperaturfaktoren für jede Atomlage und getrennter Skalenfaktoren für die einzelnen Schichtebenen auf alle Atome angewandt werden mit Ausnahme der Li-Atome, für die keine eindeutige Konvergenz erhalten wurde. Der Grund für die schlechte Konvergenz der Li-Parameter dürfte in der deutlich ausgeprägten orthorhombischen Pseudosymmetrie, die sehr hohe Korrelationskoeffizienten* zwischen den pseudorhombischen Parametern zur Folge hat und damit die Gesamt-

* Der Mittelwert der Korrelationskoeffizienten zwischen entsprechenden Ge- bzw. Zn-Parametern beträgt 0,78 bzw. 0,96.

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Strukturampplituden für $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$

hkl	F _o	F _c												
4 0 0	107	103	-1 1 1	31	35	6 1 4	7	12	5 2 2	24	24	1 3 3	41	43
-4 0 0	100	103	2 1 1	61	65	1 1 5	17	13	-5 2 2	27	32	-1 3 3	40	37
8 0 0	34	37	-2 1 1	58	63	-1 1 5	18	12	7 2 2	17	16	3 3 3	39	36
0 0 2	93	115	3 1 1	33	33	2 1 5	53	43	1 2 3	24	24	-3 3 3	37	38
0 0 4	50	49	-3 1 1	30	33	-2 1 5	52	43	-1 2 3	26	29	5 3 3	30	23
0 0 6	39	32	5 1 1	20	20	3 1 5	12	11	1 2 3	20	25	-5 3 3	24	23
1 0 1	68	74	-5 1 1	14	17	1 1 6	25	25	-3 2 3	22	18	2 3 4	39	37
-1 0 1	65	83	6 1 1	37	34	-1 1 6	21	16	4 2 3	51	49	-2 3 4	30	27
3 0 1	59	59	-6 1 1	36	33	2 1 6	16	13	-4 2 3	49	48	1 3 5	27	28
-3 0 1	46	47	7 1 1	19	16	-2 1 6	16	13	5 2 3	25	16	-1 3 5	26	20
5 0 1	52	47	1 1 2	42	45	-1 2 0	43	51	1 2 4	28	23	3 3 5	18	18
-5 0 1	46	49	-1 1 2	44	44	3 2 0	43	41	-1 2 4	35	39	-3 3 5	20	22
7 0 1	26	26	2 1 2	48	46	-3 2 0	43	41	3 2 4	28	30	-1 4 0	37	42
1 0 3	54	55	-2 1 2	46	49	4 2 0	45	46	-3 2 4	22	16	3 4 0	37	35
-1 0 3	51	57	3 1 2	37	38	-4 2 0	44	46	4 2 4	18	17	-3 4 0	34	35
3 0 3	49	48	-3 1 2	42	45	5 2 0	26	32	-4 2 4	17	17	4 4 0	30	27
-3 0 3	44	41	5 1 2	32	26	-5 2 0	28	32	5 2 4	22	18	-4 4 0	28	27
5 0 3	37	37	-5 1 2	31	27	7 2 0	23	20	-5 2 4	24	28	5 4 0	24	27
7 0 3	23	25	6 1 2	25	22	0 2 1	51	63	-1 2 5	17	14	0 4 1	45	50
-7 0 3	22	23	-6 1 2	26	23	0 2 2	43	47	3 2 5	15	13	0 4 2	31	32
4 0 2	77	71	7 1 2	18	18	0 2 3	68	71	-3 2 5	12	11	0 4 3	53	53
-4 0 2	74	73	-7 1 2	18	18	0 2 4	21	23	4 2 5	32	32	0 4 4	18	17
4 0 4	37	36	-7 1 2	21	23	0 2 4	21	23	-4 2 5	32	31	0 4 5	36	32
-4 0 4	41	36	1 1 3	23	25	0 2 5	47	43	-4 2 5	32	31	0 4 5	36	32
1 0 5	33	26	-1 1 3	23	25	0 2 6	20	17	1 2 6	20	16	1 4 1	25	24
-1 0 5	31	28	2 1 3	74	74	1 2 1	25	24	-1 2 6	22	24	-1 4 1	22	22
3 0 5	29	24	-2 1 3	72	73	-1 2 1	30	35	2 3 0	96	101	3 4 1	13	17
-3 0 5	28	22	3 1 3	23	24	3 2 1	23	26	-2 3 0	92	101	-3 4 1	19	18
5 0 5	18	18	-3 1 3	15	22	-3 2 1	18	16	6 3 0	52	48	4 4 1	38	36
-5 0 5	17	66	5 1 3	12	16	4 2 1	47	45	1 3 1	50	53	-4 4 1	37	36
2 1 0	71	74	6 1 3	40	37	-4 2 1	46	44	-1 3 1	45	44	5 4 1	18	17
-2 1 0	69	74	-6 1 3	38	36	5 2 1	24	19	3 3 1	47	46	-1 4 2	32	32
3 1 0	46	52	7 1 3	10	12	-5 2 1	22	22	-3 3 1	46	49	1 4 2	32	32
-3 1 0	43	52	1 1 4	37	39	7 2 1	13	12	5 3 1	33	31	3 4 2	26	25
5 1 0	38	36	-1 1 4	28	22	1 2 2	36	36	-5 3 1	25	24	-3 4 2	23	27
-5 1 0	39	36	2 1 4	28	22	-1 2 2	40	47	7 3 1	22	25	5 4 2	20	22
6 1 0	34	30	-2 1 4	22	34	3 2 2	34	35	2 3 2	69	71	-5 4 2	22	24
-6 1 0	34	30	3 1 4	27	23	-3 2 2	34	30	-2 3 2	70	72	1 4 3	17	16
7 1 0	24	24	-3 1 4	27	23	4 2 2	21	31	6 3 2	39	36	-1 4 3	12	13
1 1 1	34	37	5 1 4	23	23	-4 2 2	34	32	-6 3 2	39	37	-3 4 3	14	12

werden konnte, wandelt sich die monokline Tieftemperaturmodifikation von $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ bei 680°C in eine orthorhombische Hochtemperaturform (bei 840°C : $\text{Pmn}2_1$, $a = 6,49$, $b = 5,52$ und $c = 5,11$ Å) um. Dieser Phasenübergang ist mit einer statistischen Verteilung der Li- und Zn-Atome auf der Position 4 (b) der Li-Atome von Li_3PO_4 (t) verbunden. Die Hochtemperaturform von $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ dürfte

Tabelle 4. *Interatomare Abstände und Winkel (in Å bzw. Grad) für $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$*

Ge—O (1)	$1,73 \pm 0,05$	O (1)—Ge—O (2)	$110,8 \pm 1,9$
Ge—O (2)	$1,81 \pm 0,03$	O (1)—Ge—O (3)	$105,5 \pm 2,6$
Ge—O (3)	$1,74 \pm 0,05$	O (1)—Ge—O (4)	$111,7 \pm 2,0$
Ge—O (4)	$1,80 \pm 0,03$	O (2)—Ge—O (3)	$107,3 \pm 2,1$
Mittelwert	1,77	O (2)—Ge—O (4)	$112,5 \pm 1,5$
		O (3)—Ge—O (4)	$108,7 \pm 2,1$
Zn—O (1)	$1,93 \pm 0,05$	O (1)—Zn—O (2)	$117,2 \pm 1,7$
Zn—O (2)	$1,88 \pm 0,03$	O (1)—Zn—O (3)	$109,4 \pm 2,1$
Zn—O (3)	$1,98 \pm 0,05$	O (1)—Zn—O (4)	$101,6 \pm 1,8$
Zn—O (4)	$1,95 \pm 0,03$	O (2)—Zn—O (3)	$108,7 \pm 1,8$
Mittelwert	1,93	O (2)—Zn—O (4)	$111,0 \pm 1,3$
		O (3)—Zn—O (4)	$108,6 \pm 1,8$
Li (1)—O (1)	2,13	O (1)—Li (1)—O (2)	109,6
Li (1)—O (2)	2,10	O (1)—Li (1)—O (3)	114,0
Li (1)—O (3)	1,92	O (1)—Li (1)—O (4)	103,3
Li (1)—O (4)	2,05	O (2)—Li (1)—O (3)	113,7
Mittelwert	2,05	O (2)—Li (1)—O (4)	109,5
		O (3)—Li (1)—O (4)	106,0
Li (2)—O (1)	1,97	O (1)—Li (2)—O (2)	105,5
Li (2)—O (2)	1,95	O (1)—Li (2)—O (3)	115,5
Li (2)—O (3)	1,90	O (1)—Li (2)—O (4)	113,0
Li (2)—O (4)	2,08	O (2)—Li (2)—O (3)	112,4
Mittelwert	1,97	O (2)—Li (2)—O (4)	104,6
		O (3)—Li (2)—O (4)	105,4

mit der von West und Glasser⁷ beschriebenen, orthorhombischen β^{II} -Modifikation von $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ (bei 700°C : $\text{Pmn}2_1$, $a = 6,42$, $b = 5,40$ und $c = 5,04$ Å) isotyp sein.

Die berechneten interatomaren Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tab. 4 angegeben. Der Mittelwert der Ge—O-Abstände beträgt $1,77$ Å und stimmt mit dem in Li_4GeO_4 ¹ gefundenen Wert ($1,77$ Å) sehr gut überein, liegt jedoch wie dieser etwas über dem allgemeinen Mittelwert aus 10 Strukturen ($1,746$ Å), der vor allem Werte aus vernetzten Tetraedergruppierungen enthält. Die Li-Atome besetzen zwei 2zählige Punktlagen mit angenähert tetraedrischer Sauer-

stoffumgebung und mittleren Li—O-Abständen von 1,97 bzw. 2,05 Å. Der mittlere Zn—O-Abstand für die tetraedrische Koordination entspricht mit 1,93 Å dem Mittelwert von 1,92 Å in Zn_2SiO_4 ⁹.

Die Rechenarbeiten wurden am EDV-Zentrum der Technischen Universität Wien durchgeführt, wofür wir bestens danken.

Der Oesterreichischen Nationalbank und der Hochschuljubiläumstiftung der Stadt Wien sind wir für die finanzielle Unterstützung bei der Anschaffung wissenschaftlicher Geräte zu Dank verpflichtet.

Literatur

- ¹ H. Völlenkle und A. Wittmann, Z. Kristallogr. **128**, 66 (1969).
- ² W. Schütz, Z. physik. Chem. **31 B**, 292 (1936).
- ³ E. Plattner, Diplomarbeit, Technische Hochschule Wien, 1971.
- ⁴ E. Plattner, Dissertation, Technische Hochschule Wien, 1974.
- ⁵ J. Zemann, Acta cryst. [Kopenhagen] **13**, 863 (1960).
- ⁶ Ch. Keffer, A. Mighell, F. Mauer, H. Swanson und S. Block, Inorg. Chem. **6**, 119 (1967).
- ⁷ A. R. West und F. P. Glasser, J. Mater. Sci. **5**, 557 (1970).
- ⁸ Chang, Han-Ching, Acta geol. sinica **46**, 76 (1966); Chem. Abstr. **65**, 11457 h (1976).
- ⁹ W. H. Zachariasen und W. L. Bragg, Z. Kristallogr. **72**, 518 (1930).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. E. Plattner
Institut für Mineralogie,
Kristallographie und Strukturchemie
Technische Universität Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Österreich*