

Die Kristallstruktur der Verbindung

$\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{GeO}_4$

Edmund Plattner und Horst Völlenkne*

Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie,
Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 24. Juli 1978. Angenommen 18. September 1978)

The Crystal Structure of the Compound $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{GeO}_4$

The crystal structure of the compound $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{GeO}_4$ has been determined and refined by means of three-dimensional *Fourier* syntheses and least squares. $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{GeO}_4$ crystallizes orthorhombic with space group $D_{2h}^{16}-Pmnb$ (No. 62) and the lattice parameters $a = 6.29$, $b = 10.74$ and $c = 5.17$ Å. The crystal structure consists of isolated $[\text{GeO}_4]$ tetrahedra, which are linked together by $[(\text{Li}, \text{Zn})\text{O}_4]$ tetrahedra analogous to $\text{Li}_3\text{PO}_4(h)$. An additional eight-fold position is partly occupied by two lithium atoms. The occupancy of this position may vary according to the observed range of composition, which lies between $\text{Li}_{3,8}\text{Zn}_{0,1}\text{GeO}_4$ and $\text{Li}_{2,6}\text{Zn}_{0,7}\text{GeO}_4$.

(*Keywords: Crystal structure; Germanate, lithium zinc-; Lithium zinc germanate*)

Einleitung

In einer früheren Arbeit¹ wurde erstmals über die Existenz der Verbindung $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{GeO}_4$ berichtet und auf die ausgeprägte Strukturverwandtschaft mit der Hochtemperaturmodifikation² des Lithiumorthophosphats, $\text{Li}_3\text{PO}_4(h)$, hingewiesen.

Die Kristallstruktur der Verbindung $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{GeO}_4$ wurde nun mit Hilfe dreidimensionaler *Fouriersynthesen* und der Ausgleichsrechnung bestimmt und verfeinert.

Experimenteller Teil

Zur Herstellung der Verbindung $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{GeO}_4$ wurden Li_2CO_3 (reinst, Merck), ZnO (reinst, Merck) und GeO_2 (99,999%, Quarzform, Loba-Chemie) im molaren Verhältnis 3 : 1 : 2 bei 1300 °C im Platintiegel zur Reaktion gebracht. Das erhaltene Sinterprodukt wurde anschließend 4 Stunden bei 800 °C

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{GeO}_4$ bis $\sin^2\Theta = 0,18$ ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung)

<i>hkl</i>	$\sin^2\Theta \cdot 10^3$ ber.	$\sin^2\Theta \cdot 10^3$ beob.	Int. ber.	Int. beob.
020	20,6	20,4	13	m
011	27,4	27,2	13	m
120	35,6	35,4	100	sst
101	37,3	37,1	90	sst
111	42,4	42,1	22	m
021	42,8	42,5	30	mst
120	57,9	57,7	20	m
200	60,1	60,2	16	m
031	68,6	68,1	3	s
220	80,7	80,4	68	st
040	82,4	82,1	36	mst
131	83,6	83,3	45	st
211	87,5	87,8	29	mst
002	88,9	89,2	49	st
012	94,0	93,5	9	m
140	97,5	96,9	13	m
221	102,9	102,5	21	m
041	104,6	104,4	7	m
112	109,1	109,2	20	m
141	119,7	120,2	7	m
122	124,6	124,9	8	m
231	128,7	129,0	7	m
032	135,3	135,5	8	m
051	151,0	150,5	6	s
320	155,8	155,8	6	s
301	157,4	157,7	6	s
311	162,6	162,8	4	s
241	164,8	164,9	5	m
151	166,1		3	
222	169,6	170,7	17	mst
042	171,4		8	

getempert. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen weist die Verbindung einen Mischungsbereich von $\text{Li}_{3,8}\text{Zn}_{0,1}\text{GeO}_4$ bis $\text{Li}_{2,6}\text{Zn}_{0,7}\text{GeO}_4$ auf².

Zur Strukturanalyse wurde ein optisch einwandfreier Kristall der Zusammensetzung $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{GeO}_4$ mit den Abmessungen $0,075 \times 0,075 \times 0,125$ mm isoliert. Aus Einkristallaufnahmen mit einer Präzessions-Kamera und *Guinier—Lenné*-Pulveraufnahmen wurden folgende Gitterparameter für die orthorhombische Elementarzelle, die vier Formeleinheiten $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{GeO}_4$ enthält, bestimmt:

$$a = 6,29, b = 10,74 \text{ und } c = 5,17 \text{ \AA}.$$

Nach der *Equi-Inclination*-Methode wurden integrierte *Weissenberg*-Aufnahmen der nullten bis 4. Schichtebene ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $[001]$ -Drehachse)

angefertigt und die Reflexe mit einem Mikrodensitometer photometriert. Insgesamt konnten 230 kristallographisch unabhängige Reflexe erfaßt werden, deren Intensitätswerte nach einer für den verwendeten Röntgenfilm bestimmten Schwärzungskurve umgerechnet und mit *Lorentz*-, Polarisations- und Absorptionsfaktoren für zylindrische Kristalle korrigiert wurden. Die beobachteten Auslöschungen, $h0l$ nur mit $h + l = 2n$, $hk0$ nur mit $k = 2n$, werden von den Raumgruppen $Pmnb$ und $P2_1nb$ erfüllt. Tab. 1 gibt die Auswertung eines Debyogramms von $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{GeO}_4$ wieder.

Tabelle 2. Atomparameter und Temperaturkoeffizienten für $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{GeO}_4$; Werte in Klammern geben die Standardabweichung der letzten Stellen an (Raumgruppe $Pmnb-D_{2h}^{16}$)

Atom	Punkt- lage	Grad der Besetzung	x	y	z	B
Ge	4 (c)	1	0,25	0,4133 (1)	0,3320 (4)	1,2 (1)
O (1)	8 (d)	1	0,022 (1)	0,336 (1)	0,215 (1)	1,1 (1)
O (2)	4 (c)	1	0,25	0,065 (1)	0,279 (2)	0,7 (2)
O (3)	4 (c)	1	0,75	0,088 (1)	0,164 (2)	0,7 (1)
(Li, Zn) (1)	8 (d)	0,79/0,21	0,504 (1)	0,165 (1)	0,325 (1)	0,9 (1)
(Li, Zn) (2)	4 (c)	0,92/0,08	0,75	0,424 (1)	0,171 (3)	1,0 (2)
Li	8 (d)	0,25	0,203 (17)	0,195 (8)	0,018 (22)	1,9 (2,4)

Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstruktur

Als Ausgangswerte für die Bestimmung der Kristallstruktur von $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{GeO}_4$ dienen die Atomparameter der Hochtemperaturmodifikation des Lithiumorthophosphats, $\text{Li}_3\text{PO}_4(h)^3$. Mit Hilfe dreidimensionaler *Fourier*- und Differenz-*Fourier*-Synthesen wurde die (Li,Zn)-Verteilung auf der 8- bzw. 4zähligen Li-Punktage des Strukturmodells bestimmt und die Struktur nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Verwendung des Gewichtsschemas nach *Hughes*⁴ und Berücksichtigung isotroper Temperaturkoeffizienten für jede Atomlage verfeinert. An Hand einer Differenz-*Fourier*-Synthese der Form $(F_0 - F_c)_{[\text{Li}_{2,5}\text{Zn}_{0,5}\text{GeO}_4]}$ konnte die zu einem Viertel besetzte achtzählige Punktage der fehlenden Li-Atome ermittelt werden. Nach 3 Zyklen einer Ausgleichsrechnung wurde ein R -Wert von 4,4% erhalten; ohne Einbeziehung der statistisch besetzten Li-Atomlage verschlechtert sich der R -Wert auf 5,1%.

In Tab. 2 sind die Atomparameter und Temperaturkoeffizienten zusammengestellt. Ein Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturamplituden ist in Tab. 3 wiedergegeben.

Diskussion der Kristallstruktur

Die Verbindung $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{GeO}_4$ stellt ein Orthogermanat dar, in dem die $[\text{GeO}_4]$ -Tetraeder analog den $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern in der Hochtemperaturmodifikation des Lithiumorthophosphats, $\text{Li}_3\text{PO}_4(h)$, an-

geordnet sind (Abb. 1). Die drei Lithiumatome der Formeleinheit des Orthophosphats besetzten Tetraederlücken in der angenähert dichtest gepackten Sauerstoffanordnung. In $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{GeO}_4$ sind diese Positionen durch 2,5 Li und 0,5 Zn statistisch besetzt, wobei jedoch eine Bevorzugung der achtzähligen Lage durch die Zn-Atome zu erkennen ist (Tab. 2). In der Verteilung der positiven Ionen auf die Tetraederlücken zeigt $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{GeO}_4$ somit enge Verwandtschaft zu $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ (h)⁵, $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ (h)⁵, $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4$ (h)⁶ und $\text{Li}_2\text{CoGeO}_4$ (h)⁵.

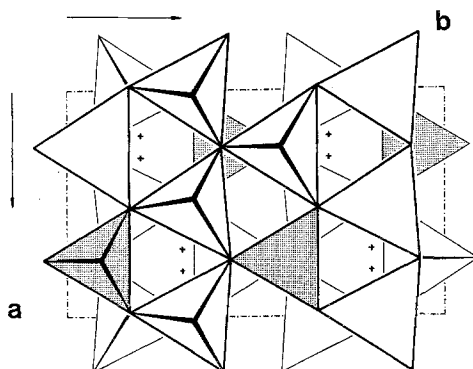


Abb. 1. Projektion der $[\text{GeO}_4]$ - und $[(\text{Li}, \text{Zn})\text{O}_4]$ -Tetraeder der Kristallstruktur von $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{GeO}_4$ in Richtung der z -Achse, die partiell besetzte Li-Atomlage ist mit (+) markiert

Die restlichen 0,5 Li der Formeleinheit befinden sich auf einer Oktaederlücke in einer azentrischen Position (Abb. 1) mit der Koordinationszahl [3] (Tab. 4). Das Ausweichen der verbleibenden Li-Atome auf die Oktaederlücke wird durch die Belegung der Hälfte der vorhandenen Tetraederlücken erzwungen, da eine weitere Auffüllung dieser Lücken in der hexagonalen Dichtestpackung zu sehr kurzen Abständen der positiven Ionen führen würde. Innerhalb der Oktaederlücke sind je zwei Lagen über eine Symmetrieebene gekoppelt und nur 0,6 Å voneinander entfernt, weshalb diese achtzählige Lage nur zu maximal 50% besetzt werden kann. Die maximale Besetzung dieser Lage würde auf eine weitere, bisher allerdings noch nicht beobachtete Modifikation des Lithiumorthogermanats, Li_4GeO_4 , führen. Der tatsächlich beobachtete Besetzungsgrad reicht von 0,15 ($\text{Li}_{2,6}\text{Zn}_{0,7}\text{GeO}_4$) bis 0,45 ($\text{Li}_{3,8}\text{Zn}_{0,1}\text{GeO}_4$) und kommt somit dem reinen Lithiumgermanat ziemlich nahe.

Die für die Struktur berechneten interatomaren Abstände und

Tabelle 4. *Interatomare Abstände und Winkel (in Å bzw. Grad) für $\text{Li}_3\text{Zn}_{0,5}\text{GeO}_4$*

Ge—O (1)	1,76 (1)	(Li, Zn) (1)—O (1)	2,02 (1)
—O (1')	1,76 (1)	—O (1')	1,93 (1)
—O (2)	1,73 (1)	—O (2)	1,93 (1)
—O (3)	1,72 (1)	—O (3)	1,94 (1)
Mittelwert	1,743	Mittelwert	1,957
Li—O (1)	2,15 (10)	(Li, Zn) (2)—O (1)	1,97 (2)
—O (1')	2,14 (10)	—O (1')	1,97 (2)
—O (2)	1,96 (10)	—O (2)	2,03 (2)
—O (1'')	(2,51)	—O (3)	1,96 (2)
—O (1''')	(2,56)	Mittelwert	1,982
—O (3)	(2,98)	O (1)—(Li, Zn) (1)—O (1')	107,5
Mittelwert	2,03	—O (2)	99,6
		—O (3)	112,2
O (1)—Ge—O (1')	108,7	O (1')—(Li, Zn) (1)—O (2)	114,9
—O (2)	109,4	—O (3)	110,3
—O (3)	109,8	O (2)—(Li, Zn) (1)—O (3)	111,8
O (1')—Ge—O (2)	109,4	Mittelwert	109,4
—O (3)	109,8		
O (2)—Ge—O (3)	109,8	O (1)—(Li, Zn) (2)—O (1')	121,0
Mittelwert	109,5	—O (2)	98,4
		—O (3)	112,3
O (1)—Li—O (1')	96,1	O (1')—(Li, Zn) (2)—O (2)	98,4
—O (2)	104,6	—O (3)	112,3
O (1')—Li—O (2)	119,2	O (2)—(Li, Zn) (2)—O (3)	112,4
Mittelwert	106,7	Mittelwert	109,1

Winkel sind in Tab. 4 zusammengestellt und weisen, abgesehen von der Koordinationszahl [3] für die Li-Atome in der Oktaederlücke, durchwegs die zu erwartenden Werte auf.

Dank

Die Rechenarbeiten wurden am EDV-Zentrum der Technischen Universität Wien durchgeführt, wofür wir bestens danken. Der Oesterreichischen Nationalbank (Projekt-Nr. 655) und der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien sind wir für die finanzielle Unterstützung bei der Anschaffung wissenschaftlicher Geräte zu Dank verpflichtet.

Literatur

- E. Plattner, H. Völlenkler und A. Wittmann, Mh. Chem.* **107**, 921 (1976).
- E. Plattner, Diplomarbeit, Technische Hochschule Wien*, 1971.
- J. Zemann, Acta Cryst.* **13**, 863 (1960).
- International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 2. Birmingham: The Kynoch Press.* 1972.
- A. R. West und F. P. Glasser, J. Solid State Chem.* **4**, 20 (1972).
- B. Monnaye, Rev. Chim. minérale* **13**, 422 (1976).