

Die Kristallstruktur von Li_4GeO_4

Von H. VÖLLENKLE und A. WITTMANN

Institute für Physikalische Chemie der Universität und der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 28. August 1967)

Abstract

The crystal structure of lithium orthogermanate has been determined by means of three-dimensional Fourier syntheses and the least-squares method. The lattice parameters of the orthorhombic unit cell are: $a = 7.76$, $b = 6.05$ and $c = 7.36$ Å; space group $Bmmb-D_{2h}^{17}$. Li_4GeO_4 is built up by $[\text{GeO}_4]$ tetrahedra, being linked together by $[\text{LiO}_4]$ tetrahedra. The average interatomic distances are found to be: Ge–O = 1.77 and Li–O = 1.98 Å.

Auszug

Die Kristallstruktur des Lithiumorthogermanats wurde mit Hilfe dreidimensionaler Fourier-Synthesen und nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Die Gitterparameter der rhombischen Elementarzelle (Raumgruppe $D_{2h}^{17}-Bmmb$) betragen: $a = 7,76$, $b = 6,05$ und $c = 7,36$ Å. Li_4GeO_4 enthält $[\text{GeO}_4]$ -Tetraeder, welche durch $[\text{LiO}_4]$ -Tetraeder verknüpft sind. Als mittlere Atomabstände wurden erhalten: Ge–O = 1,77 und Li–O = 1,98 Å.

Einleitung

Kürzlich wurde die Elementarzelle des Lithiumorthogermanats bestimmt^{1,2} und in einer kurzen Mitteilung ein Strukturvorschlag für diese Verbindung gegeben³.

Experimentelles

Zur Herstellung wurden Li_2CO_3 (reinst, Merck) und GeO_2 (99,999⁰/₀, Loba-Chemie; Quarzform) im molaren Verhältnis 2:1 bei

¹ A. WITTMANN und E. MODERN, Untersuchungen im Zweistoff $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$. Mh. Chem. **96** (1965) 581–582.

² A. WITTMANN, Beiträge zur Strukturchemie der Germanate. Fortschr. Miner. **43** (1966) 230–272.

³ H. VÖLLENKLE und A. WITTMANN, Zur Kristallstruktur von Li_4SiO_4 und Li_4GeO_4 . Naturwiss. **54** (1967) 441.

1300°C im Platintiegel geschmolzen. Aus der erstarrten Schmelze konnten Einkristalle für die Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen isoliert werden. Für die rhombische Elementarzelle ($Z = 4$) ergeben sich die Abmessungen:

$$a = 7,76, b = 6,05 \text{ und } c = 7,36 \text{ \AA}.$$

Aus Weissenberg-Aufnahmen wurden folgende systematischen Auslöschungen festgestellt: hkl mit $h + l = 2n + 1$ und $hk0$ mit $k = 2n + 1$. Diese Auslöschungen sind für die Raumgruppen D_{2h}^{17} , C_{2v}^{16} und C_{2v}^{12} charakteristisch; wie sich in der Folge zeigte, liegt die Raumgruppe D_{2h}^{17} - $Bmmb$ vor.

Um sämtliche mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung erfaßbaren Reflexe zu erhalten, wurden Equi-inclination-Aufnahmen um $[010]$ und $[101]$ (0. bis 3. Schichtlinie) sowie um $[001]$ (0. bis 5. Schichtlinie) ausgewertet. Die Intensitäten wurden durch visuellen Vergleich mit einer geeichten Schwärzungsskala bestimmt.

Zur Angleichung der Intensitäten von Aufnahmen der verschiedenen Schichtlinien wurden jeweils zwei sich überschneidende Ebenenscharen im reziproken Gitter herangezogen und zwar Aufnahmen um $[010]$ und $[001]$ sowie um $[010]$ und $[101]$. Die Berechnung der Skalenfaktoren für die einzelnen Schichtlinien erfolgte aus den gemittelten Quotienten der F_o^2 -Werte gleich indizierter Reflexe. $|F_o|$ -Werte identischer Netzebenen, welche aus der Auswertung verschiedener Aufnahmen vorlagen, wurden für die weiteren Berechnungen gemittelt.

Bestimmung der Kristallstruktur

Die Anordnung der Germanium-Atome wurde auf Grund von zweidimensionalen zugespitzten Patterson-Synthesen $P(u0w)$ und $P(w0)$ ermittelt. Die aus der Strukturfaktorrechnung mit den Ge-Positionen resultierenden Vorzeichen wurden für zweidimensionale Fourier-Synthesen $\rho(xy0)$ und $\rho(x0z)$ verwendet. Damit konnte auch die Lage der Sauerstoffatome festgelegt werden.

Die Verfeinerung erfolgte mittels dreidimensionaler Fourier-Synthesen (Fig. 1a). Zur Lokalisierung der Lithiumionen wurde eine dreidimensionale Differenzsynthese der Form $(F_o - F_{c[\text{GeO}_4]})$ ausgeführt. Wie aus Fig. 1b hervorgeht, läßt sich daraus die Lage der Lithiumionen eindeutig bestimmen. Nunmehr wurden drei Zyklen einer Ausgleichs-Rechnung mit isotropen Temperaturfaktoren ange-

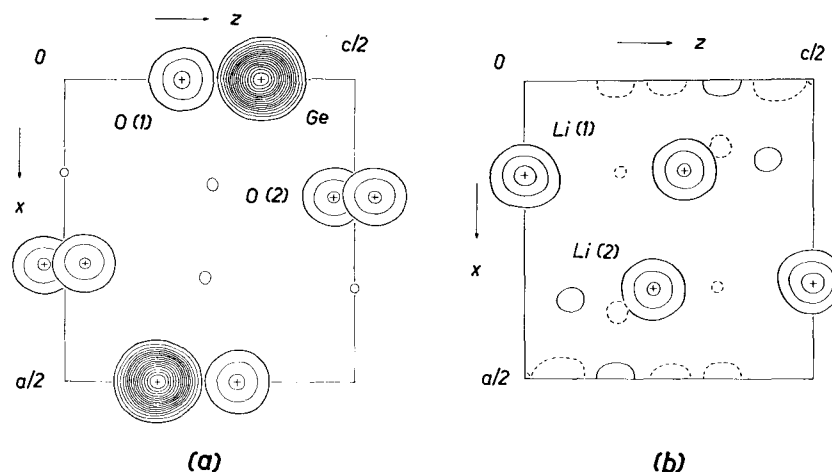


Fig. 1. a) Dreidimensionale Fourier-Synthese für Li_4GeO_4 ; Lage der Maxima wiedergegeben durch entsprechende Schnitte parallel xz . Die Linien der Elektronendichte sind in Intervallen von $8 e/\text{\AA}^3$ gezeichnet, beginnend mit $8 e/\text{\AA}^3$. b) Dreidimensionale Differenz-Fourier-Synthese der Form $(F_o - F_{c[\text{GeO}_4]})$; Darstellung wie oben, Intervalle jedoch in $2 e/\text{\AA}^3$, beginnend mit $2 e/\text{\AA}^3$; negative Bereiche strichliert

geschlossen, deren Ergebnisse in Tab. 1 wiedergegeben sind (Gewichtschema: $w = 1/[30 + |F_o| + 0,012|F_o^2|]$)⁴.

Die mit den Atomformamplituden aus den International Tables⁵ für neutrale Atome durchgeführte Strukturfaktorrechnung (Tab. 2)

Tabelle 1. Atomparameter und Temperaturkoeffizienten für Li_4GeO_4 . Raumgruppe $D_{2h}^{17} - Bmmb$

Atom	Punkt-lage	x	y	z	B	
Li(1)	8(e)	$0,1580 \pm 0,0033$	0	—	$0,75 \pm 0,42$	
Li(2)	8(g)	0,3490	36	0,25	$0,2230 \pm 0,0045$	1,00 0,48
Ge	4(c)	0	—	0,25	0,3390	4 0,39 0,07
O(1)	8(f)	0	—	$0,0072 \pm 0,0019$	0,2035	14 0,42 0,17
O(2)	8(g)	0,1942	13	0,25	0,4632	15 0,26 0,16

⁴ D. W. J. CRUICKSHANK, Errors in least-squares methods, in: Computing methods in crystallography, herausgeg. von J. S. ROLLETT, Pergamon Press, Oxford, 1965, 112.

⁵ International tables for x-ray crystallography. The Kynoch Press, Birmingham, Vol. 2, 1962.

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden für Li_4GeO_4

h k l	$ F_o $	$ F_c $	h k l	$ F_o $	$ F_c $	h k l	$ F_o $	$ F_c $	h k l	$ F_o $	$ F_c $	h k l	$ F_o $	$ F_c $	h k l	$ F_o $	$ F_c $
2 0 0	111	114	7 2 1	28	32	8 2 2	22	24	5 3 3	24	21	2 5 4	53	53	2 2 6	60	60
4	117	116	9	22	24	0 3 2	79	93	1 4 3	59	56	4	37	38	4	66	61
6	118	125	1 3 1	63	68	2	67	68	3	56	53	6	25	25	6	43	44
8	56	58	3	69	70	4	72	72	5	42	34	0 6 4	36	30	0 4 6	64	64
10	44	60	5	65	61	6	57	59	7	51	51	2	43	42	2	57	52
0 2 0	100	107	7	32	38	8	42	39	1 6 3	60	59	4	28	31	4	60	50
2	21	24	9	39	37	0 4 2	33	30	3	81	74	0 7 4	19	25	2 5 6	23	23
4	57	58	1 4 1	34	39	2	73	70	5	43	43	5 0 5	18	9	0 6 6	32	36
6	54	57	3	11	20	4	44	42	2 0 4	62	62	1 1 5	69	68	1 0 7	38	51
8	26	26	5	38	43	6	27	28	4	52	46	3	89	80	3	72	67
0 4 0	160	159	1 5 1	53	59	8	40	43	6	15	14	5	50	41	5	50	46
2	71	76	3	54	61	0 5 2	52	64	8	33	33	7	72	60	1 1 7	54	51
4	79	81	5	52	54	2	42	49	0 1 4	28	33	1 2 5	60	61	3	25	24
6	86	94	7	37	36	4	51	53	2	89	85	3	26	22	5	57	51
8	30	47	1 6 1	47	46	6	44	45	4	56	58	5	47	46	1 2 7	25	26
0 6 0	54	60	5	41	44	0 7 2	52	51	6	39	36	7	37	34	5	24	22
2	33	29	1 7 1	35	37	2	40	40	8	54	48	1 3 5	62	61	1 3 7	49	45
4	38	40	3	36	37	1 0 3	62	65	0 2 4	43	47	3	71	71	5	49	45
6	35	39	0 0 2	48	44	5	77	68	2	71	71	5	40	38	1 4 7	43	40
1 0 1	85	57	2	134	116	5	44	39	4	30	49	7	38	34	3	49	53
3	19	14	4	62	59	7	71	63	6	40	40	1 5 5	49	48	1 5 7	39	39
5	64	60	6	30	37	9	29	31	8	42	41	3	55	56	4 0 8	21	25
9	25	26	8	54	53	1 1 3	24	24	0 3 4	37	37	5	30	30	0 1 8	66	72
1 1 1	103	93	0 1 2	109	113	3	21	19	2	79	77	1 6 5	35	35	2	35	38
3	94	88	2	69	73	5	29	22	4	36	35	3	17	15	4	47	45
5	74	75	4	80	81	1 2 3	109	103	6	40	35	0 0 6	77	81	0 3 8	66	64
7	41	45	6	59	64	3	144	129	8	44	46	2	71	65	2	37	32
9	40	45	8	36	41	5	68	67	2 4 4	45	47	4	71	61	1 0 9	65	53
1 2 1	100	92	0 2 2	13	5	7	83	74	4	39	37	6	62	58	3	42	41
3	12	14	2	21	27	9	53	56	6	17	13	2 1 6	31	29	1 2 9	31	32
5	81	74	6	16	16	1 3 3	24	23	0 5 4	26	23	0 2 6	50	53			

ergab einen R -Wert von 0,074 für die beobachteten Reflexe. Werden die Lithiumatome in der Rechnung nicht berücksichtigt, so erhöht sich der R -Wert auf 0,114.

Diskussion der Ergebnisse

Wie aus Fig.2 ersichtlich, enthält das Lithiumorthogermanat isolierte $[\text{GeO}_4]$ -Tetraeder und gehört damit zur Gruppe der Inselgermanate (Nesogermanate). Die Anordnung der $[\text{GeO}_4]$ -Tetraeder

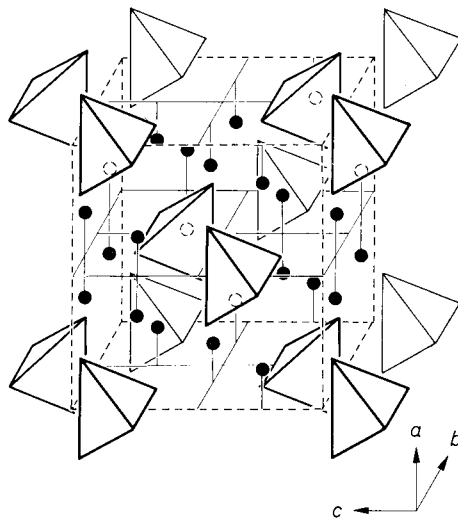


Fig. 2. Elementarzelle des Lithiumorthogermanats, Li_4GeO_4 , mit eingezeichneten $[\text{GeO}_4]$ -Tetraedern

zeigt eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit der Lage der $[\text{SO}_4]$ -Tetraeder im Anhydrit (CaSO_4 -Typ)⁶⁻⁸.

Die $[\text{GeO}_4]$ -Gruppen sind über verzerrte $[\text{LiO}_4]$ -Tetraeder verknüpft, wobei die Koordinationspolyeder der Lithiumionen z. T. gemeinsame Kanten aufweisen. Gleichartige Koordinationsverhältnisse liegen für die Li^+ -Ionen in der ebenfalls lithiumreichen Verbindung Li_3PO_4 vor⁹.

Wie bereits berichtet, besteht eine ausgeprägte Strukturverwandtschaft zwischen Li_4GeO_4 und Li_4SiO_4 ^{2,3}. Das Orthosilikat weist gegenüber dem Orthogermanat eine monokline Elementarzelle auf:

$$a = 5,14, b = 6,10, c = 5,30 \text{ \AA}, \beta = 90,5^\circ.$$

Bei entsprechender monokliner Aufstellung erhält man für das Orthogermanat folgende Gitterparameter¹⁰:

$$a = 5,35, b = 6,05, c = 5,35 \text{ \AA}, \beta = 93,0^\circ.$$

Die beiden Verbindungen zeigen ausgedehnte gegenseitige Löslichkeit, jedoch keinen lückenlosen Übergang.

In Tab. 3 sind die für Li_4GeO_4 berechneten interatomaren Abstände und Winkel enthalten. Auffallend ist der für tetraedrische Sauerstoffumgebung relativ große mittlere Ge—O-Abstand von 1,77 Å. Betrachtet man jedoch am Beispiel der untersuchten Lithiumgermanate den mittleren Ge—O-Abstand in Abhängigkeit vom (Ge:O)-Verhältnis, so zeigt sich, daß dieser beim Übergang von Schicht- über Ketten- zu Inselgermanaten deutlich zunimmt:

$\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$	(Schichtgermanat) ¹¹	1,71 Å
Li_2GeO_3	(Kettengermanat) ¹²	1,74 Å
Li_4GeO_4	(Inselgermanat)	1,77 Å.

⁶ E. C. S. DICKSON and W. BINKS, The crystalline structure of anhydrite. *Phil. Mag.* **2** (1926) 114–128.

⁷ J. A. WASASTJERNA, The crystalline structure of anhydrite. *Phil. Mag.* **2** (1926) 992–994.

⁸ E. HÖHNE, [Verfeinerung der Kristallstruktur des Anhydrits CaSO_4]. *Kristallografija* **7** (1962) 690–700 [russ.]; A more accurate determination of the crystal structure of anhydrite, CaSO_4 . *Soviet Physics—Crystallography* **7** (1962) 559–569.

⁹ J. ZEMANN, Die Kristallstruktur von Lithiumphosphat, Li_3PO_4 . *Acta Crystallogr.* **13** (1960) 863–867.

¹⁰ $a_{\text{monokl}} = c_{\text{monokl}} = \frac{1}{2} (a_{\text{rhomb}}^2 + c_{\text{rhomb}}^2)^{1/2}$.

¹¹ H. VÖLLENKLE und A. WITTMANN, Die Verfeinerung der Kristallstruktur von $\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$. *Mh. Chem.* **99** (1968) 251–254.

¹² H. VÖLLENKLE und A. WITTMANN, Die Kristallstruktur von Li_2GeO_3 . *Mh. Chem.* **99** (1968) 244–250.

Tabelle 3. *Interatomare Abstände und Winkel für Li_4GeO_4*

Li(1)—O(1)	$1,935 \pm 0,050$	O(1)—Li(1)—O(1')	$100,7 \pm 2,4^\circ$
O(1')	1,935	O(2)	106,7
O(2)	1,920	O(2')	118,0
O(2')	1,920	O(1')—Li(1)—O(2)	118,0
Mittelwert	1,927 Å	O(2')	106,7
		O(2)—Li(1)—O(2')	107,3
Li(2)—O(1)	$2,022 \pm 0,050$	O(1)—Li(2)—O(1')	$100,6 \pm 2,4^\circ$
O(1')	2,022	O(2)	113,3
O(2)	1,943	O(2')	96,0
O(2')	2,138	O(1')—Li(2)—O(2)	113,3
Mittelwert	2,031 Å	O(2')	96,0
		O(2)—Li(2)—O(2')	135,9
Ge—O(1)	$1,776 \pm 0,019$	(O1)—Ge—O(1')	$111,6 \pm 0,8^\circ$
O(1')	1,776	O(2)	107,0
O(2)	1,763	O(2')	107,0
O(2')	1,763	O(1')—Ge—O(2)	107,0
Mittelwert	1,769 Å	O(2')	107,0
		O(2)—Ge—O(2')	117,5

Für die Silikate stellten SMITH und BAILEY an Hand der vorliegenden Literaturdaten eine entsprechende Abhängigkeit des mittleren Si—O-Abstandes vom (Si:O)-Verhältnis fest¹³.

Herrn Prof. Dr. H. NOWOTNY, Wien, danken wir aufrichtig für die Förderung dieser Arbeit. Die Rechenarbeiten wurden mit der IBM 7040-Rechenanlage des Institutes für numerische Mathematik der Technischen Hochschule Wien durchgeführt, wofür wir Herrn Prof. Dr. H. STETTER bestens danken.

Ferner sind wir der Firma Owens, Illinois, für die gewährte Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Ergänzung bei der Korrektur: Inzwischen wurde auch die Strukturbestimmung von Li_4SiO_4 abgeschlossen¹⁴. Das Orthosilikat unterscheidet sich vom Orthogermanat in erster Linie durch die verschiedene Anordnung der Lithiumionen, die in Li_4SiO_4 die Koordinationszahlen 4, 5 und 6 aufweisen.

¹³ J. V. SMITH and S. W. BAILEY, Second review of Al—O and Si—O tetrahedral distances. *Acta Crystallogr.* **16** (1963) 801—811.

¹⁴ H. VÖLLENKLE, A. WITTMANN und H. NOWOTNY, Die Kristallstruktur von Li_4SiO_4 . *Mh. Chem.* **99** (1968) 1360—1371.