

## Die Kristallstruktur des Lithiummetasilikates, $(\text{Li}_2\text{SiO}_3)_x$

VON H. SEEMANN

*Institut für anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof, Deutschland*

(Eingegangen am 15. August 1955)

The structure of  $(\text{Li}_2\text{SiO}_3)_x$  has been determined. As in  $(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_x$ , chains of composition  $(\text{SiO}_3'')_\infty$  stretch through the structure in the  $c$  direction. The lithium ions are fourfold coordinated by oxygen.

Im Zusammenhang mit chemischen und röntgenographischen Untersuchungen an Silikaten, Phosphaten und Arsenaten am Institut für anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften wurden Strukturbestimmungen an  $(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_x$  und  $(\text{Li}_2\text{SiO}_3)_x$  in Angriff genommen. Die Untersuchung des  $(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_x$  wurde abgebrochen, nachdem diese Struktur inzwischen von Grund & Pizy (1952) aufgeklärt war.

Die Kristalle von  $(\text{Li}_2\text{SiO}_3)_x$  wurden durch langsames Abkühlen einer Schmelze dieser Zusammensetzung erhalten. Da die Neigung des  $(\text{Li}_2\text{SiO}_3)_x$  zur Glasbildung viel geringer ist als die des  $(\text{Na}_3\text{SiO}_3)_x$ , ist es nicht notwendig, die erstarrte Schmelze längere Zeit zu tempern.

Die Gitterkonstanten wurden aus Drehkristallaufnahmen um die drei Achsen gewonnen. Aus Schwenkaufnahmen um die Nadelachse wurden die Intensitäten durch visuellen Vergleich mit Intensitätsmarken bekannten Intensitätsverhältnisses entnommen. Lorentz- und Polarisationsfaktor wurden graphisch berücksichtigt (Cox & Shaw, 1930). Eine Korrektur für Absorption schien wegen der geringen Grösse der verwendeten Kristalle und wegen ihrer Zusammensetzung nur aus leichten Elementen entbehrlich. Für alle Aufnahmen wurde Cu  $K\alpha$ -Strahlung verwendet.

Die nadeligen Kristalle waren 0,1–0,2 mm. dick und max. 0,5 mm. lang.

Laue-Aufnahmen eines grösseren Kristalls ergaben die Lauesymmetrie  $mmm$ .

In Tabelle 1 sind die Gitterkonstanten des  $(\text{Li}_2\text{SiO}_3)_x$  und zum Vergleich die des  $(\text{Na}_x\text{SiO}_2)_x$  angegeben.

Die Dichte des  $(\text{Li}_2\text{SiO}_3)_x$  wurde pyknometrisch zu  $\rho_{\text{pykn.}} = 2,524 \text{ g.cm.}^{-3}$  bestimmt, woraus sich die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle zu  $3,98 \approx 4$  ergibt. Als Röntgendiffizenz erhält man  $\rho_{\text{röntg.}} = 2,535 \text{ g.cm.}^{-3}$ . Es treten nur folgende Reflexe auf:

$hkl$  nur mit  $h+k = 2n$ ,  
 $h0l$  nur mit  $l = 2n (h = 2n)$ .

Die damit gegebenen Auslöschenungen führen auf die beiden Raumgruppen  $C_{2v}^{12}$ - $Cmc2_1$  und  $D_{2h}^{17}$ - $Cmcm$ . Da die Kristalle sich als stark piezoelektrisch erwiesen, war die Raumgruppe  $Cmcm$  auszuschliessen.  $(\text{Li}_2\text{SiO}_3)_x$  hat also die gleiche Raumgruppe wie  $(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_x$ . Aus der Pattersonprojektion nach [001] liessen sich die  $x$ - und  $y$ -Parameter der Si- und O-Atome angenähert ermitteln (Fig. 1(a)). Mit Hilfe von Differenzsynthesen konnten diese Parameter verbessert und die  $x$ - und  $y$ -Parameter der Li-Atome bestimmt werden.

Tabelle 1. *Gitterkonstanten*

	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
$(\text{Li}_2\text{SiO}_3)_x$	9,36	5,39 <sub>5</sub>	4,67 <sub>5</sub>
$(\text{Na}_0\text{SiO}_3)_x$	10,52	6,07 <sub>5</sub>	4,82 <sub>5</sub>

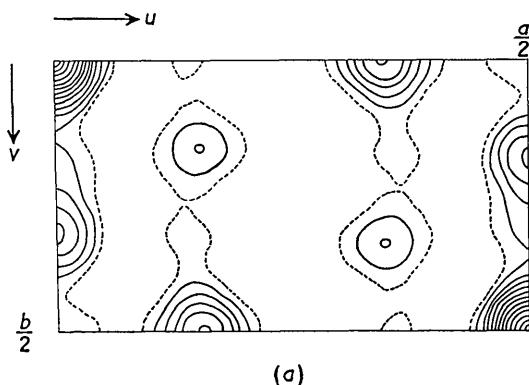


Tabelle 2. Atomkoordinaten

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Si	0,000	0,164	0,537
Li	0,160	0,320	0,000
O <sub>1</sub>	0,141	0,321	0,450
O <sub>2</sub>	0,000	0,100	0,860

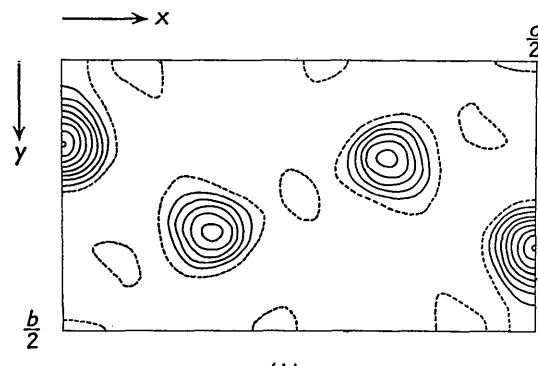


Fig. 1. (a) Patterson-Projektion nach [001]. (b) Elektronendichtheiteprojektion.

Tabelle 3. Abstände benachbarter Atome

Die gestrichenen Symbole bedeuten Atome der Nachbarketten. Abstände in Ångström Einheiten

	$\text{O}_2$	$\text{O}_1$	$\text{O}'_1$	$\text{Li}$	$\text{Li}'$	$\text{Si}$
Si	1,55; 1,65	1,63; 1,63	—	—	—	—
Li	2,02	2,11; (2,58)	2,14; 2,05	—	—	—
$\text{O}'_1$	2,66; 2,62	2,64	—	2,11; 2,58	2,05; 2,14	1,63
$\text{O}_2$	2,58; 2,58	2,62; 2,62	2,66; 2,66	2,02; 2,02	—	1,65; 1,55

Fig. 1(b) zeigt die endgültige Fourier-Projektion nach [001]. Mit den der Projektion entnommenen Koordinaten wird  $R = 0,27$ .

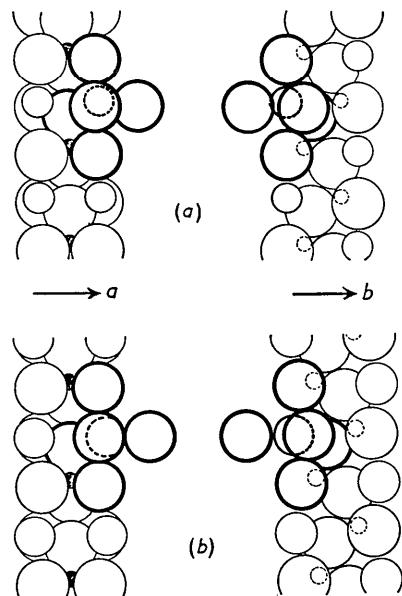


Fig. 2. Ketten (a) von  $(\text{Li}_2\text{SiO}_3)_x$  und (b) von  $(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_x$  in Richtung der  $a$ - bzw. der  $b$ -Achse gesehen.

Mit der Annahme, dass sich die Li-Atome in  $z$ -Richtung in der Mitte zwischen den beiden äusseren Ecken zweier in der Richtung der  $c$ -Achse übereinanderliegender  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder befinden (wie die Na-Atome in der Struktur des  $(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_x$  nach Grund & Pizy), konnten keine  $z$ -Parameter gefunden werden,

mit denen der  $R$ -Faktor kleiner als 0,3 wird. Wurde diese Annahme jedoch fallen gelassen, so gelang es, mit den in Tabelle 2 angegebenen Parametern den  $R$ -Faktor für die Gesamtheit der 95 beobachteten Reflexe ( $hk0$  bis  $hk2$ ) auf 0,26 zu vermindern.

Mit diesen Parametern ergeben sich die in Tabelle 3 aufgeführten Atomabstände.

Das  $(\text{Li}_2\text{SiO}_3)_x$  enthält also ebenso wie das  $(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_x$  kettenförmige Anionen  $(\text{SiO}_3'')_{\infty}$ , die sich in Richtung der  $c$ -Achse erstrecken. Die Ketten beider Silikate besitzen ebenso wie das von Ginetti untersuchte  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$  eine Spiegelebene und bilden in dieser Hinsicht innerhalb der Kettensilicate eine besondere Gruppe. Während das Na in der Struktur des  $(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_x$  nach Grund & Pizy von fünf etwa gleich weit entfernten O-Atomen in Form einer dreiseitigen Doppelpyramide umgeben ist, ist das Li in  $(\text{Li}_2\text{SiO}_3)_x$  in eine Spitze dieser Doppelpyramide gerückt und hat etwa die Koordinationszahl 4. Fig. 2 zeigt die Ketten beider Silikate in Richtung der  $a$ - bzw.  $b$ -Achse gesehen. Die nächsten Sauerstoffnachbarn eines Alkaliatoms sind stärker hervorgehoben.

Herrn Prof. Dr E. Thilo danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele fördernde Diskussionen, Frau Dr K. Dornberger-Schiff bin ich für zahlreiche methodische Ratschläge und ihr ständiges Interesse sehr zu Dank verpflichtet.

#### Schrifttum

- COX, E. G. & SHAW, W. F. B. (1930). *Proc. Roy. Soc. A*, **127**, 71.  
GRUND, A. & PIZY, M. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 837.