

Untersuchungen an Schichtsilikaten des Formeltyps $A_m(Si_2O_5)_n$. III. Zur Kristallstruktur von Petalit, $LiAlSi_4O_{10}$

VON FRIEDRICH LIEBAU*

*Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Berlin – Adlershof, Deutschland*

(Eingegangen am 17. Mai 1960 und wiedereingereicht am 7. Juli 1960)

The crystal structure of petalite $LiAlSi_4O_{10}$ found by Zemann-Hedlik & Zemann is refined. The refinement shows that the oxygen atoms placed in special positions of space group $P2/a$ by these authors deviate from these positions in order to avoid Si–O–Si bond angles of 180° required by the symmetry of this space group. The true symmetry of the structure is probably Pa . The bond angles of the special oxygen atoms are 166° compared with 150° and 153° at the other oxygen atoms. In all other details the structure given by Zemann-Hedlik & Zemann is confirmed.

Einleitung

Die Kristallstruktur des Petalits, $LiAlSi_4O_{10}$ wurde von Zemann-Hedlik & Zemann (1955) (im folgenden als Z.&Z. referiert) bestimmt. Sie fanden als Gitterkonstanten der monoklinen Elementarzelle

$$a = 11,76, b = 5,14, c = 7,62 \text{ \AA}; \beta = 112,4^\circ$$

mit zwei Formeleinheiten in der Zelle.

Auf ihren Röntgenaufnahmen, die starke rhombische Pseudosymmetrie aufweisen, beobachteten sie folgende Auslösungsregeln:

hkl alle vorhanden;

$h0l$ ausgelöscht mit $h = 2n + 1$;

$0kl$ ausgelöscht mit $k = 2n + 1$; auf manchen Aufnahmen beobachteten sie auch einige extrem schwache Reflexe mit $k = 2n + 1$;

$0k0$ ausgelöscht mit $k = 2n + 1$.

Obwohl aus diesen Auslösungen C_{2h}^5 - $P2_1/a$ als wahrscheinlichste Raumgruppe folgt, gelang es Z.&Z. nur in der Raumgruppe C_{2h}^4 - $P2/a$ eine Struktur zu finden, die mit den experimentellen Intensitäten und den kristallchemischen Erfahrungen in Einklang steht. Die von den genannten Autoren gefundene Struktur enthält gefaltete $[Si_2O_5]$ -Schichten, welche durch Lithium- und Aluminiumionen zusammengehalten werden, welche tetraedrisch von je vier Sauerstoffatomen umgeben sind. Die von Z.&Z. angegebenen Werte für die Atomabstände entsprechen vollkommen denen, die man bei einer solchen Struktur erwarten sollte.

In der Raumgruppe $P2/a$ mit vierzähliger allgemeiner Punktlage sind Z.&Z. jedoch gezwungen, je zwei Brückensauerstoffatome auf einer zweizähligen Achse bzw. in einem Symmetriezentrum anzunehmen. Die beiden letzteren besitzen daher zwangsläufig einen

Si–O–Si-Valenzwinkel von 180° , während sonst im allgemeinen Werte von etwa 125 – 150° in kondensierten Silikaten gefunden werden.

Beim $Li_2Si_2O_5$ (Liebau, 1961a) haben wir ebenso wie beim α - $Na_2Si_2O_5$ (Liebau, 1961b) auch zunächst Brückensauerstoffatome, welche zwei $[SiO_4]$ -Tetraedern gemeinsam angehören, in derart speziellen Lagen gefunden, dass Si–O–Si-Valenzwinkel von 180° resultierten. Die genauere Verfeinerung beider Strukturen ergab jedoch, dass sich durch Verschiebung dieser Atome aus den speziellen Lagen Valenzwinkel von etwa 155° ergeben. Dabei zeigte es sich, dass diese Verschiebung mit grosser Wahrscheinlichkeit in geordneter Weise unter Erniedrigung der Symmetrie vor sich geht. Es lag daher die Vermutung nahe, dass beim Petalit ähnliche Verhältnisse vorliegen. Dafür sprach auch die etwas langgestreckte Form der Maxima der in speziellen Lagen angenommenen Sauerstoffatome in der Fourierprojektion nach [010] (Fig. 3(a) von Z.&Z.). Ich entschloss mich daher, die Struktur des Petalits daraufhin zu prüfen.

Obwohl Z.&Z. bereits eine gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Strukturfaktoren (siehe R -Faktoren in Tabelle 1) erzielt hatten, wurden in der vorliegenden Arbeit die Atomlagen weiter verfeinert. Dazu dienten die in der Publikation von Z.&Z. angegebenen $|F_o|$ -Werte. Außerdem wurden zur Ermittlung der dort nicht angegebenen Intensitäten der extrem schwachen $0kl$ -Reflexe mit $k = 2n + 1$ die Originalaufnahmen dieser Autoren verwendet, welche mir von Herrn Prof. Zemann freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurden. Die Berechnung der Atomformfaktoren erfolgte nach der Gleichung

$$f(x) = A \exp(-ax^2) + B \exp(-bx^2) + C$$

mit den von Forsyth & Wells (1959) für nicht ionisiertes Li, Al, Si und O angegebenen Konstanten.

* Jetzige Anschrift: Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg 4, Deutschland.

Tabelle 1. Atomkoordinaten in Bruchteilen der Kanten der Elementarzelle, Temperaturfaktoren und R-Faktoren

Z.&Z.	Atome	Projektion auf die (a, c)-Ebene			Projektion auf die (b, c)-Ebene			Projektion auf die (a, b)-Ebene			Endgültige Koordinaten		
		Liebau	x	z	B		y	z	B	x	y	x	y
Si(1)	{ Si ₁₁	0.9985	0.2902	0.30	0.5190	0.2890	0.50	0.9985	0.5190	0.9985	0.5190	0.2893	
	Si ₁₂	0.5015	0.7098	0.30	0.5190	0.7107	0.50	0.5015	0.5190	0.5015	0.5190	0.7107	
Si(2)	{ Si ₂₁	0.1467	0.2895	0.30	0.0110	0.2890	0.50	0.1467	0.0110	0.1467	0.0110	0.2893	
	Si ₂₂	0.3533	0.7105	0.30	0.0110	0.7107	0.50	0.3533	0.0110	0.3533	0.0110	0.7107	
O(1)	O ₁	0.0155	0.5115	1.70	0.4800	0.5115	1.90	0.0155	0.4800	0.0155	0.4800	0.5115	
O(2)	O ₂	0.2600	0.4920	1.70	0.9750	0.4920	1.90	0.2600	0.9750	0.2600	0.9750	0.4920	
O(3)	{ O ₃₁	0.0897	0.2630	1.40	0.2975	0.2645	1.50	0.0907	0.2995	0.0902	0.2985	0.2635	
	O ₃₂	0.4103	0.7370	1.40	0.2975	0.7355	1.50	0.4093	0.2995	0.4098	0.2985	0.7365	
O(4)	{ O ₄₁	0.3608	0.1330	0.90	0.5310	0.1350	1.20	0.3598	0.5330	0.3603	0.5337	0.1335	
	O ₄₂	0.1392	0.8670	0.90	0.5310	0.8650	1.20	0.1402	0.5330	0.1397	0.5337	0.8665	
O(5)	{ O ₅₁	0.0403	0.2620	1.40	0.8075	0.2645	1.50	0.0403	0.8075	0.0403	0.8075	0.2635	
	O ₅₂	0.4597	0.7380	1.40	0.8075	0.7355	1.50	0.4597	0.8075	0.4597	0.8075	0.7365	
O(6)	{ O ₆₁	0.2060	0.1330	0.90	0.9690	0.1350	1.20	0.2055	0.9680	0.2057	0.9685	0.1335	
	O ₆₂	0.2940	0.8670	0.90	0.9690	0.8650	1.20	0.2945	0.9680	0.2943	0.9685	0.8665	
Li	Li	0.2500	0.0000	0.35	0.2500	0.0000	0.75	0.2500	0.2600	0.2500	0.2600	0.0000	
Al	Al	0.2500	0.0000	0.35	0.7500	0.0000	0.75	0.2500	0.7550	0.2500	0.7550	0.0000	
		$R(\text{Liebau})$			8.1%			6.9%			12.2%		
		$R(Z.\&Z., \text{Liebau})$			15.1%			11.5%			17.3%		
		$R(Z.\&Z.)$			17 %			10 %			19 %		

Verfeinerung der Atomkoordinaten

Die Auslösungsregel: $h0l$ nur vorhanden mit $h=2n$ ist ebenso charakteristisch für die von Z.&Z. angenommene zentrosymmetrische Raumgruppe C_{2h}^4-P2/a , wie für dieacentrische Raumgruppe C_s^2-Pa . Da die letztere eine nur zweizählige allgemeine Punktlage besitzt, entfällt in ihr die Notwendigkeit, Atome des $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ in speziellen Lagen anzusetzen. Pa wurde daher zunächst versuchsweise als die richtige Raumgruppe angenommen.

1) Projektion auf die (a, c)-Ebene

Zunächst wurden zwei Elektronendichteprojektionen $\rho(x, y)$ berechnet, die eine mit den von Z.&Z. angegebenen Atomlagen — also O_{1*} in (0, $\frac{1}{2}$) und O₂ in ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$) — und eine zweite mit O₁ in (0, 0.0277, 0.5250) und O₂ in (0, 0.2700, 0.4790). Fig. 1(a) und (b) zeigt den Teil dieser beiden Projektionen, in dem sich die Maxima dieser speziellen Sauerstoffatome befinden. Während die mit den Parametern von Z.&Z. berechnete Projektion (Fig. 1(a)) verzerrte Maxima zeigt, sind sie in der mit erniedrigerter Symmetrie berechneten Projektion (Fig. 1(b)) rund geworden; außerdem weichen die Maxima in der letzteren deutlich von den speziellen Punktlagen ab. Beides spricht dafür, dass die wahre Symmetrie der Struktur des Petalits tatsächlich Pa ist. Damit steht auch in Einklang, dass die mit den gleichen Atomlagen wie Fig. 1(b) berechnete Differenzsynthese $\rho_{\text{exp.}}(x, z) - \rho_{\text{ber.}}(x, z)$ (Fig. 1(c)) an der Stelle der beiden speziellen Sauerstoffmaxima keine Anomalien aufweist, wie man sie bei statistischer

* Der Zusammenhang zwischen der in dieser Arbeit benutzten Numerierung der Atome und der in der Arbeit von Z. & Z. verwendeten ist aus Tabelle 1, Spalte 1 zu ersehen.

Verteilung der Sauerstoffatome auf je zwei zueinander symmetrische Lagen bei gleich grosser Elementarzelle oder bei geordneter Verteilung auf solche Lagen unter Vergrösserung der Elementarzelle (Liebau, 1961(a)) erwarten sollte.

Die weitere Verfeinerung der x - und z -Koordinaten mit Hilfe von Differenzsynthesen führte schliesslich auf ein $R(h0l)$ von 8.1%, während Z.&Z. 17% erhalten hatten (nur beobachtete Reflexe wurden verwendet; $\sin \theta/\lambda \leq 0.89 \text{ \AA}^{-1}$). Mit Z.&Z.'s Koordinaten und den von mir verwendeten Atomformfaktoren ergab sich $R(h0l) = 15.1\%$.

Aus den letzten berechneten Differenzsynthesen ($\rho_o - \rho_c(x, z)$) ergaben sich individuelle Temperaturfaktoren $\exp(B \sin \theta/\lambda^2)$ für die einzelnen Atomarten mit den folgenden Werten für B :

$$B_{\text{Si}} = 0.30, \quad B_{\text{Al}} = B_{\text{Li}} = 0.35, \quad B_{\text{O}_1, \text{O}_2} = 1.70 \text{ \AA}^2, \\ B_{\text{O}_{31}, \text{O}_{32}, \text{O}_{51}, \text{O}_{52}} = 1.40 \text{ und } B_{\text{O}_{41}, \text{O}_{42}, \text{O}_{61}, \text{O}_{62}} = 0.90 \text{ \AA}^2.$$

Es zeigt sich, dass die nur an ein Siliciumatom gebundenen Sauerstoffatome O₄₁, O₄₂, O₆₁ und O₆₂ einen deutlich kleineren Temperaturfaktor besitzen als die Brückensauerstoffatome, was auch auf Grund ihrer festeren Bindung an Silicium zu erwarten ist.

Den höchsten Temperaturfaktor besitzen die aus den speziellen Lagen der Pseudosymmetrie herausgerückten Brückensauerstoffatome O₁ und O₂. Die mit diesen B -Werten und den besten x - und z -Werten berechneten $|F_c|$ wurden in Tabelle 2 mit den $|F_o|$ verglichen. Fig. 2(a) zeigt die letzte berechnete Elektronendichteprojektion $\rho(x, z)$ des Petalits. Um die Abweichungen von der Symmetrie der Raumgruppe $P2/a$ zu verdeutlichen, sind die speziellen Lagen dieser Raumgruppe als Kreuze mit eingezeichnet.

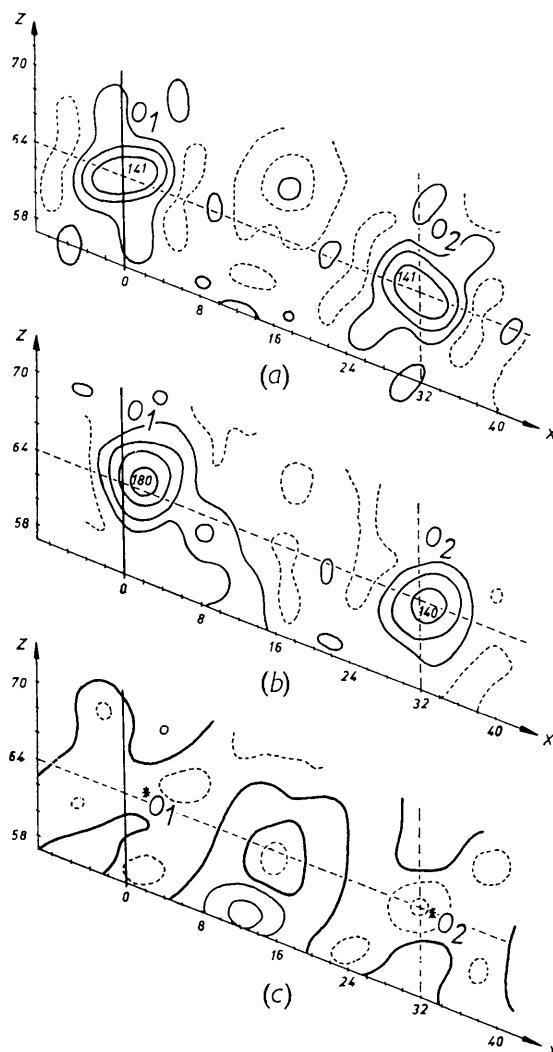


Fig. 1. Ausschnitte aus Fourierprojektionen, welche das Gebiet der speziellen Sauerstoffatome O₁ und O₂ umfassen. (a) $\rho_1(x, y)$ berechnet mit den Atomkoordinaten von Z. & Z. (b) $\rho_2(x, y)$ berechnet mit O₁ in (0, 0, 0, 0, 277, 0, 5250) und O₂ in (0, 0, 0, 0, 2700, 0, 4790). (c) Differenzsynthese $\rho_{\text{exp.}}(x, y) - \rho_{\text{ber.}}(x, y)$, die unter Verwendung derselben Koordinaten wie bei $\rho_2(x, y)$ berechnet wurde. Einheiten auf den Achsen in 1/128 der Zellkanten. Die Höhenlinien wurden in willkürlichen Abständen gezeichnet; in (c) ist der Abstand halb so gross wie in (a) und (b). In (c) sind negative Höhenlinien gestrichelt, die Nulllinie dick, positive Höhenlinien dünn ausgezogen.

2) Projektion auf die (b, c)-Ebene

Nachdem die x- und z-Koordinaten soweit verfeinert worden waren, wurde die Projektion auf die (b, c)-Ebene in Angriff genommen. Diese Projektion liess sich bis zu $R(0kl)=6,9\%$ verfeinern, während Z. & Z. $R(0kl)=10\%$ angaben (nur beobachtete Reflexe verwendet, $\sin \theta/\lambda \leq 0,89 \text{ \AA}^{-1}$). Mit den in dieser Arbeit benutzten Atomformfaktoren und Z. & Z.'s Koordinaten wurde $R(0kl)$ zu 11,5% berechnet. Für diese Projektion ergaben sich folgende Temperaturkoeffizienten:

$$B_{\text{Si}} = 0,50, B_{\text{Al}} = B_{\text{Li}} = 0,75, B_{\text{O}_1, \text{O}_2} = 1,90 \text{ \AA}^2, \\ B_{\text{O}_{31}, \text{O}_{32}, \text{O}_{51}, \text{O}_{52}} = 1,50 \text{ und } B_{\text{O}_{41}, \text{O}_{42}, \text{O}_{61}, \text{O}_{62}} = 1,20 \text{ \AA}^2.$$

Tabelle 2 enthält die mit diesen Werten und den besten Atomlagen berechneten und die experimentellen Strukturfaktoren.

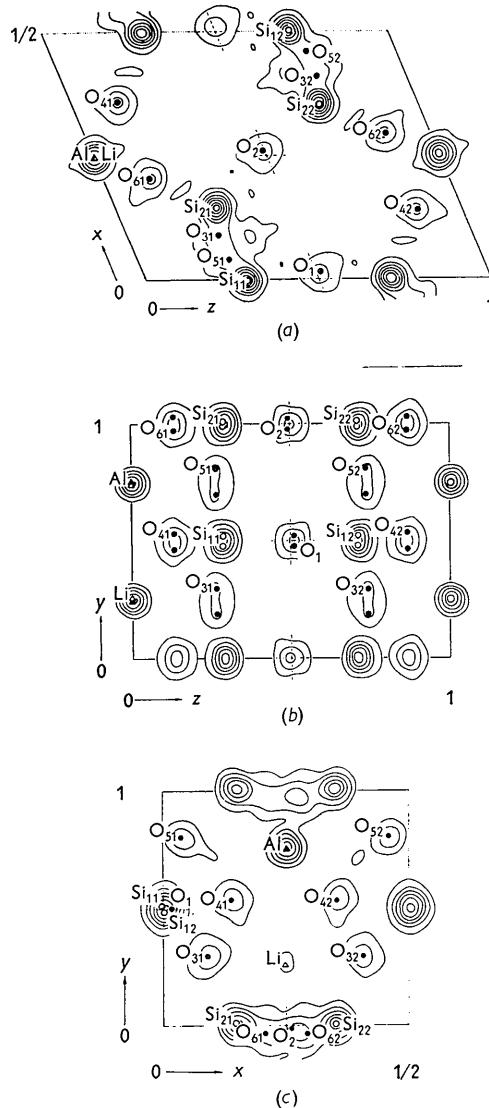


Fig. 2. Elektronendichtheprojektionen des Petalits. (a) $\rho(x, z)$, (b) $\rho(y, z)$, (c) $\rho(x, y)$. Die speziellen Lagen der Raumgruppe P2/a sind durch Kreuze in der Nähe der Maxima von O₁ und O₂ kenntlich gemacht. Die Höhenlinien wurden in willkürlichen Abständen gezeichnet.

Die letzte berechnete Elektronendichtheprojektion $\rho(y, z)$ (Fig. 2(b)) lässt deutlich erkennen, dass sich O₁ und O₂ nicht genau in $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ bzw. $(0, \frac{1}{2})$ befinden; da jedoch nur 10 äußerst schwache $0kl$ -Reflexe mit ungeradem k -Wert für die Berechnung dieser Projektion zur Verfügung standen, lässt sich die genaue Lage dieser beiden Atome nicht aus den Lagen ihrer

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Absolutwerte der Strukturfaktoren

$0kl$	$ F_o $	$ F_{ber.} $	$0kl$	$ F_o $	$ F_{ber.} $	$hk0$	$ F_o $	$ F_{ber.} $	$h0l$	$ F_o $	$ F_{ber.} $	
020	410	362		076	0	5	320	0	36	10,0,0	70	59
040	488	428		086	35	25	420	0	37	12,0,0	140	118
060	172	150					520	138	153	14,0,0	149	129
080	76	79	017	13	11		620	537	462	16,0,0	0	37
			027	131	140		720	0	19			
001	48	42	037	8	8		820	181	207	001	48	43
002	452	376	047	211	193		920	0	37	002	452	368
003	108	115	057	0	8		10,2,0	92	66	003	108	117
004	314	307	067	65	74		11,2,0	0	42	004	314	305
005	346	322	077	0	11		12,2,0	93	43	005	346	329
006	0	38					13,2,0	53	41	006	0	39
007	366	326	018	11	10		14,2,0	319	304	007	366	336
008	90	76	028	65	70					008	90	84
009	126	115	038	6	7		130	0	32	009	126	107
0,0,10	118	93	048	0	22		230	304	351	0,0,10	118	110
0,0,11	0	49	058	0	5		330	49	39	0,0,11	0	49
0,0,12	62	68	068	0	30		430	280	278	0,0,12	62	79
							530	90	72			
011	0	9	019	0	8		630	130	152	201	72	68
021	159	131	029	135	121		730	0	18	401	27	35
031	6	4	039	0	6		830	126	108	601	57	53
041	0	17	049	67	65		930	116	110	801	0	47
051	4	2	059	0	5		10,3,0	144	123	10,0,1	78	55
061	65	75	069	84	77		11,3,0	36	46	12,0,1	105	90
071	0	3					12,3,0	81	43	14,0,1	22	26
081	0	2	0,1,10	0	7		13,3,0	64	44	16,0,1	0	60
			0,2,10	69	66					18,0,1	142	120
			0,3,10	0	6		140	93	66			
012	0	14	0,4,10	92	79		240	0	16	201	666	546
022	197	170					340	122	163	401	57	59
032	0	6	0,1,11	0	6		440	110	107	601	152	145
042	156	128	0,2,11	0	26		540	0	32	801	53	51
052	0	11	0,3,11	0	4		640	150	145	10,0,1	60	55
062	187	163					740	0	17	12,0,1	0	48
072	0	17	0,1,12	0	5		840	222	253	14,0,1	0	60
082	0	18	0,2,12	113	109		940	82	66			
							10,4,0	41	55	202	666	544
013	0	16					11,4,0	0	54	402	163	158
023	89	91	$hk0$	$ F_o $	$ F_{ber.} $		12,4,0	136	125	602	57	57
033	0	9	200	72	78					802	154	162
043	146	131	400	163	186		150	113	100	10,0,2	95	85
053	0	8	600	154	173		250	156	177	12,0,2	105	74
063	0	28	800	323	338		350	114	102	14,0,2	226	193
073	0	11	10,0,0	70	71		450	129	107	16,0,2	0	22
083	41	57	12,0,0	140	146		550	41	54	18,0,2	0	20
			14,0,0	149	156		650	0	21			
014	8	16					750	92	72	202	199	183
024	72	62	020	410	414		850	97	76	402	196	170
034	12	9	040	488	532		950	0	15	602	442	389
044	168	153	060	172	222		10,5,0	222	214	802	100	72
054	0	6	080	76	98					10,0,2	31	47
064	0	40					160	0	36	12,0,2	93	88
074	0	10	110	89	97		260	226	124	14,0,2	135	125
084	27	41	210	486	482		360	0	25			
			310	118	141		460	0	34			
015	0	15	410	130	145		560	121	161	203	199	179
025	378	336	510	136	131		660	666	189	403	41	55
035	13	10	610	132	139		760	0	17	603	154	149
045	189	163	710	48	54		860	94	71			
055	0	8	810	165	167		170	0	16	10,0,3	95	85
065	177	153	910	146	137		270	126	106	12,0,3	233	244
075	0	11	10,1,0	279	241		370	0	16	14,0,3	0	3
085	35	35	11,1,0	0	24		470	162	155	16,0,3	0	24
			12,1,0	132	148					18,0,3	49	53
016	0	13	13,1,0	0	16					20,0,3	142	126
026	0	22	14,1,0	60	54		$h0l$	$ F_o $	$ F_{ber.} $	203	337	318
036	13	8	15,1,0	60	82		200	72	71	403	127	123
046	46	47	120	81	73		400	163	163	603	41	38
056	0	4					600	154	150	803	274	228
066	0	33	220	0	21		800	323	285	10,0,3	0	32

Tabelle 2 (Fortsetzung)

$h0l$	$ F_o $	$ F_{ber.} $	$h0l$	$ F_o $	$ F_{ber.} $	$h0l$	$ F_o $	$ F_{ber.} $	$h0l$	$ F_o $	$ F_{ber.} $
$\bar{1}\bar{2},0,3$	0	47	$\bar{4}05$	44	26	20,0,7	142	126	$\bar{4}09$	0	16
$\bar{1}\bar{4},0,3$	0	48	$\bar{6}05$	190	156				$\bar{6}09$	152	150
			$\bar{8}05$	162	140	$\bar{2}07$	0	23	$\bar{8}09$	38	13
204	337	315	$\bar{1}\bar{0},0,5$	0	42	$\bar{4}07$	46	60			
404	196	172	$\bar{1}\bar{2},0,5$	0	12	$\bar{6}07$	153	139	2,0,10	67	66
604	152	140	$\bar{1}\bar{4},0,5$	152	131	$\bar{8}07$	93	94	4,0,10	67	61
804	323	286				$\bar{1}\bar{0},0,7$	0	22	6,0,10	153	137
10,0,4	78	59	206	284	266				8,0,10	95	80
12,0,4	105	78	406	196	173	208	0	20	10,0,10	0	38
14,0,4	0	1	606	41	40	408	0	20	12,0,10	178	171
16,0,4	49	73	806	100	74	608	190	157	14,0,10	0	43
18,0,4	69	58	10,0,6	60	50	808	46	53	16,0,10	46	43
20,0,4	0	31	12,0,6	140	118	10,0,8	0	38			
			14,0,6	0	33	12,0,8	93	87	$\bar{2},0,10$	63	58
$\bar{2}04$	38	39	16,0,6	0	22	14,0,8	0	53	$\bar{4},0,10$	0	48
$\bar{4}04$	196	169	18,0,6	49	55	16,0,8	0	39	$\bar{6},0,10$	62	6
604	86	62	20,0,6	0	31	18,0,8	142	123			
			46	51					2,0,11	63	56
$\bar{1}\bar{0},0,4$	0	60	$\bar{2}06$	0	15	$\bar{2}08$	161	160	$\bar{4},0,11$	0	21
$\bar{1}\bar{2},0,4$	178	168	406	0	23	$\bar{4}08$	67	57	6,0,11	46	60
$\bar{1}\bar{4},0,4$	0	24	$\bar{6}06$	34	46	$\bar{6}08$	46	60	8,0,11	93	87
			806	95	80	808	0	37	10,0,11	0	35
205	38	36	$\bar{1}\bar{0},0,6$	0	31				12,0,11	0	11
405	127	118	$\bar{1}\bar{2},0,6$	0	20	209	161	154	$\bar{1}\bar{4},0,11$	0	21
605	442	385				409	46	61			
805	53	48	207	0	16	609	49	44	2,0,12	0	17
10,0,5	70	59	407	44	26	809	162	137	4,0,12	62	47
12,0,5	105	92	607	86	64	10,0,9	0	55	6,0,12	152	152
14,0,5	226	189	807	274	219	12,0,9	0	40	8,0,12	0	33
16,0,5	0	27	10,0,7	31	46	14,0,9	135	123	10,0,12	0	25
18,0,5	69	56	12,0,7	0	50	16,0,9	0	13	12,0,12	0	21
20,0,5	151	121	14,0,7	149	128	18,0,9	0	35	14,0,12	152	128
			16,0,7	0	54						
$\bar{2}05$	284	267	18,0,7	0	20	$\bar{2}09$	67	63	8,0,13	38	14

Maxima ablesen; denn nur diese schwachen Reflexe bewirken den Unterschied zwischen den beiden Maxima.

3) Projektion auf die (a, b) -Ebene

Eine Kombination der Ergebnisse der beiden bis dahin berechneten Projektionen liess keine eindeutige Entscheidung darüber zu, ob z.B. Si₁₁ in (0,002, 0,485, 0,289) und Si'₁₁ in (0,502, 0,515, 0,289) liegen oder ob die y -Parameter dieser beiden Atome zu vertauschen sind. Entsprechendes gilt für die übrigen Siliciumatome und für O₁ und O₂. Diese Frage liess sich durch Elektronendichteprojektionen $\varrho(x, y)$ und Differenzsynthesen ($\varrho_o - \varrho_c$) (x, y) sicher beantworten. Außerdem war es in dieser Projektion möglich, die y -Parameter einiger Atome weiter zu verfeinern. Der letzte R -Faktor für die $hk0$ -Reflexe beträgt 12,2%, verglichen mit 19% bei Z.&Z. und 17,3% mit Z.&Z.'s Atomkoordinaten und den von mir verwendeten Atomformfaktoren (nur beobachtete Reflexe, $\sin \theta/\lambda \leq 0,70 \text{ \AA}^{-1}$). Für diese Projektion ergab sich ein einheitlicher Temperaturkoeffizient $B \approx 0 \text{ \AA}^2$. Das deutet ebenso wie die Tatsache, dass sich diese Projektion nur bis $R(hk0) = 12,2\%$ verfeinern liess, darauf hin, dass die Intensitäten der $hk0$ -Reflexe erheblich durch Absorption beeinträchtigt sind. Wie aus der Publikation von Z.&Z. hervorgeht, wurden die $hk0$ -Intensitäten mit Mo-Strahlung, die $h0l$ - und $0kl$ -Intensitäten mit Ag-

Strahlung gewonnen. Außerdem wurde bei den beiden letzteren eine Aufnahmenmethode verwendet, bei der die Absorption für alle Reflexe gleich gross und daher bedeutungslos wird. Bei den $hk0$ -Intensitäten wurde diese Vorsichtsmassregel nicht getroffen, so dass sie tatsächlich ungenauer sind. Fig. 2(c) zeigt die letzte berechnete Elektronendichteprojektion $\varrho(x, y)$ des Pentalits. Sie lässt ebenso wie die beiden anderen Projektionen (Fig. 2(a) und (b)) die Abweichungen von der Symmetrie der Raumgruppe $P2/a$ erkennen. In Tabelle 2 sind die experimentellen Strukturfaktoren mit den berechneten verglichen.

Fehlerdiskussion

Die aus den einzelnen Projektionen erhaltenen Atomkoordinaten sind aus Tabelle 1 zusammen mit den zugehörigen R -Faktoren zu ersehen. Sie wurden zu dem in Spalte 5 aufgeführten Koordinatensatz zusammengefasst, mit welchem die in Tabelle 3 angegebenen Atomabstände und Valenzwinkel berechnet wurden. Um sicher zu sein, dass die Abweichungen der die Symmetrie $P2/a$ zerstörenden Sauerstoffatome O₁ und O₂ von den speziellen Lagen dieser Raumgruppe ausserhalb der Fehlergrenzen liegen, wurden die standard deviations dieser Atome aus der am besten aufgelösten Projektion $\varrho(x, z)$ nach zwei verschiedenen Methoden berechnet.

Tabelle 3. Atomabstände und Valenzwinkel

Si ₁₁ -O ₁	1.640 Å	Si ₁₂ -O' ₁	1.588 Å	Si ₂₁ -O ₂	1.620 Å	Si ₂₂ -O ₂	1.609 Å
Si ₁₁ -O ₃₁	1.627	Si ₁₂ -O' ₃₂	1.627	Si ₂₁ -O ₃₁	1.601	Si ₂₂ -O' ₃₂	1.601
Si ₁₁ -O ₅₁	1.597	Si ₁₂ -O' ₅₂	1.597	Si ₂₁ -O' ₅₁	1.584	Si ₂₂ -O' ₅₂	1.584
Si ₁₁ -O ₄₁	1.629	Si ₁₂ -O' ₄₂	1.629	Si ₂₁ -O' ₆₁	1.602	Si ₂₂ -O' ₆₂	1.602
	1.623 Å		1.610 Å		1.602 Å		1.602 Å
O ₁ -O ₃₁	2.545 Å	O' ₁ -O ₃₂	2.721 Å	O ₂ -O ₃₁	2.671 Å	O ₂ -O ₃₂	2.615 Å
O ₁ -O ₅₁	2.628	O' ₁ -O ₅₂	2.532	O ₂ -O ₅₁	2.649	O ₂ -O ₅₂	2.528
O ₁ -O ₄₁	2.761	O' ₁ -O ₄₂	2.552	O ₂ -O ₆₁	2.558	O ₂ -O ₆₂	2.726
O ₃₁ -O ₅₁	2.681	O' ₃₂ -O ₅₂	2.681	O ₃₁ -O ₅₁	2.591	O ₃₂ -O ₅₂	2.591
O ₃₁ -O ₄₁	2.644	O' ₃₂ -O ₄₂	2.644	O ₃₁ -O ₆₁	2.594	O ₃₂ -O ₆₂	2.594
O ₅₁ -O ₄₁	2.634	O' ₅₂ -O ₄₂	2.634	O ₅₁ -O ₆₁	2.630	O ₅₂ -O ₆₂	2.630
	2.566 Å		2.627 Å		2.616 Å		2.614 Å
Mittelwert Si-O	1.609 Å				Mittelwert O-O	2.626 Å	
O ₁ -Si ₁₁ -O ₃₁	102.3°	O' ₁ -Si ₁₂ -O ₃₂	115.6°	O ₂ -Si ₂₁ -O ₃₁	112.0°	O ₂ -Si ₂₂ -O ₃₂	108.6°
O ₁ -Si ₁₁ -O ₅₁	108.6	O' ₁ -Si ₁₂ -O ₅₂	105.3	O ₂ -Si ₂₁ -O ₅₁	111.5	O ₂ -Si ₂₂ -O ₅₂	104.2
O ₁ -Si ₁₁ -O ₄₁	115.3	O' ₁ -Si ₁₂ -O ₄₂	105.0	O ₂ -Si ₂₁ -O ₆₁	105.1	O ₂ -Si ₂₂ -O ₆₂	115.6
O ₃₁ -Si ₁₁ -O ₅₁	112.5	O' ₃₂ -Si ₁₂ -O ₅₂	112.5	O ₃₁ -Si ₂₁ -O ₅₁	108.9	O ₃₂ -Si ₂₂ -O ₅₂	108.9
O ₃₁ -Si ₁₁ -O ₄₁	108.6	O' ₃₂ -Si ₁₂ -O' ₄₂	108.6	O ₃₁ -Si ₂₁ -O ₆₁	108.2	O ₃₂ -Si ₂₂ -O ₆₂	108.2
O ₅₁ -Si ₁₁ -O ₄₁	109.5	O' ₅₂ -Si ₁₂ -O' ₄₂	109.5	O ₅₁ -Si ₂₁ -O ₆₁	111.3	O ₅₂ -Si ₂₂ -O ₆₂	111.3
	109.5°		109.4°		109.5°		109.5°
Mittelwert O-Si-O	109.5°				Mittelwert O-Si-O	109.5°	
Li-O ₄₁	1.921 Å	Al-O ₄₁	1.733 Å	Si ₁₁ -O ₁ -Si' ₁₂	166.0°		
Li-O ₄₂	1.921	Al-O ₄₂	1.733	Si ₂₁ -O ₂ -Si' ₂₂	163.4		
Li-O ₆₁	1.988	Al-O ₆₁	1.707	Si ₁₁ -O ₃₁ -Si' ₂₁	153.0		
Li-O ₆₂	1.988	Al-O ₆₂	1.707	Si ₁₂ -O ₃₂ -Si' ₂₂	153.0		
Mittelwert Li-O	1.955 Å	Mittelwert Al-O	1.720 Å	Si ₁₂ -O ₅₁ -Si' ₂₁	149.8		
O ₄₁ -Li-O ₄₂	85.8°	O ₄₁ -Al-O ₄₂	98.0°	Si ₁₁ -O' ₄₁ -Al'	Si ₁₂ -O' ₄₂ -Al'	148.5°	
O ₄₁ -Li-O ₆₁	94.9	O ₄₁ -Al-O ₆₁	113.8	Si ₂₁ -O ₆₁ -Al	Si ₂₂ -O ₆₂ -Al	147.7	
O ₄₁ -Li-O ₆₂	96.7	O ₄₁ -Al-O ₆₂	116.2				
O ₄₂ -Li-O ₆₁	96.7	O ₄₂ -Al-O ₆₁	116.2	Si ₁₁ -O' ₄₁ -Li'	Si ₁₂ -O' ₄₂ -Li'	123.3°	
O ₄₂ -Li-O ₆₂	94.9	O ₄₂ -Al-O ₆₂	113.8	Si ₂₁ -O ₆₁ -Li	Si ₂₂ -O ₆₂ -Li	123.2	
O ₆₁ -Li-O ₆₂	82.3	O ₆₁ -Al-O ₆₂	100.0				
Mittelwert O-Li-O	91.9°	Mittelwert O-Al-O	109.7°	Al-O ₄₁ -Li	Al-O ₄₂ -Li	88.1°	
				Al-O ₆₁ -Li	Al-O ₆₂ -Li	93.3	

(a) Nach Booth (Lipson & Cochran, 1953, Seite 288) gilt für gut aufgelöste Maxima einer zweidimensionalen Projektion einer zentrosymmetrischen Struktur

$$\sigma_1(x_n) = (K/V(2)Z_n) \cdot (\pi/2p) \left[(1/A) \sum_{n=1}^N Z_n^2 \right]^{\frac{1}{2}}.$$

In dieser Gleichung ist K definiert durch $K = A|F_o|/|F_o|$, d. h. der mittlere Fehler der $|F_o|$ wird proportional dem Wert von $|F_o|$ angenommen. Z_n ist die Ordnungszahl des n ten Atoms, A der Flächeninhalt der Projektion. p ist gegeben durch die Gleichung $\rho = \rho_o \exp[-pr^2]$, welche die Form des Maximums in der Elektronendichteprojektion beschreibt und ergibt sich aus $\rho(x, z)$ (Fig. 2(a)) zu 9,0 für O₁ und zu 13,0 für O₂. Unter der Annahme, dass die Intensitäten mit einem willkürlichen Fehler von 16% behaftet sind, ergeben sich aus $\rho(x, z)$ (Fig. 2(a)) die in Tabelle 4 angegebenen Werte.

(b) Da die Formel für $\sigma_1(x)$ die Abbruchseffekte nicht berücksichtigt und einen willkürlichen Wert für den Fehler in den Intensitäten annimmt, wurde die standard deviation auch nach der an der gleichen Stelle angegebenen Formel

berechnet. Hier ist S_0 der Maximalwert von $2\sin\theta/\lambda$, bis zu dem Reflexe für diese Projektion verwendet wurden. $\sigma(F_o)$ ist definiert als

$$[\sum_n ||F_o| - |F_c||^2 / (n-1)]^{\frac{1}{2}} \quad (n = \text{Anzahl der Reflexe}).$$

Ausserdem sind in Tabelle 4 die experimentell bestimmten Abstände $\delta(x)_{\text{pr}}$ der Atome von den speziellen Lagen für diese Projektion angegeben.

Tabelle 4. Standard deviations $\sigma(x)$ und Abstände $\delta(x)$ von den speziellen Lagen in Å für O₁ und O₂

$\sigma_1(x)$	$\sigma_2(x)$	$\delta(x)_{\text{proj.}}$	$\delta(x)_{\text{gesamt}}$
O ₁	0,008	0,014	0,169
O ₂	0,005	0,007	0,152
			0,199

Die letzte Spalte gibt die aus den endgültigen Koordinaten x , y und z berechnete Abweichung $\delta(x)_{\text{gesamt}}$ von den speziellen Lagen, für O₂ von $(\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{2})$, an. Wie ein Vergleich dieser Werte zeigt, liegen die experimentell gefundenen Abweichungen der Atome O₁

und O₂ von den speziellen Lagen der Symmetrie P2/a weit ausserhalb der Fehlern Grenzen dieser Strukturbestimmung. Die standard deviations der übrigen Atome wurden nicht bestimmt, dürften jedoch von gleicher Grössenordnung sein.

Obwohl die Abweichungen der Struktur von der Zentrosymmetrie sehr gering sind, erscheint es zweifelhaft, ob die Anwendung dieser beiden für zentrosymmetrische Strukturen abgeleiteten Formeln gerade für die Atome, welche die Asymmetrie verursachen, erlaubt ist. Wenngleich bei dem in dieser Arbeit erreichten Grad der Verfeinerung nur für O₁ und O₂ Abweichungen von der Symmetrie P2/a mit Sicherheit festzustellen waren, dürfte es als ziemlich sicher gelten, dass auch die übrigen Atome, wenn auch vielleicht nur sehr wenig, von dieser Symmetrie abweichen.

Beschreibung der Struktur

Wie Tabelle 3 zeigt, sind die [SiO₄]-Tetraeder nur wenig verzerrt. Die Si-O-Abstände schwanken zwischen 1,584 Å und 1,640 Å; der Mittelwert von 1,609 Å

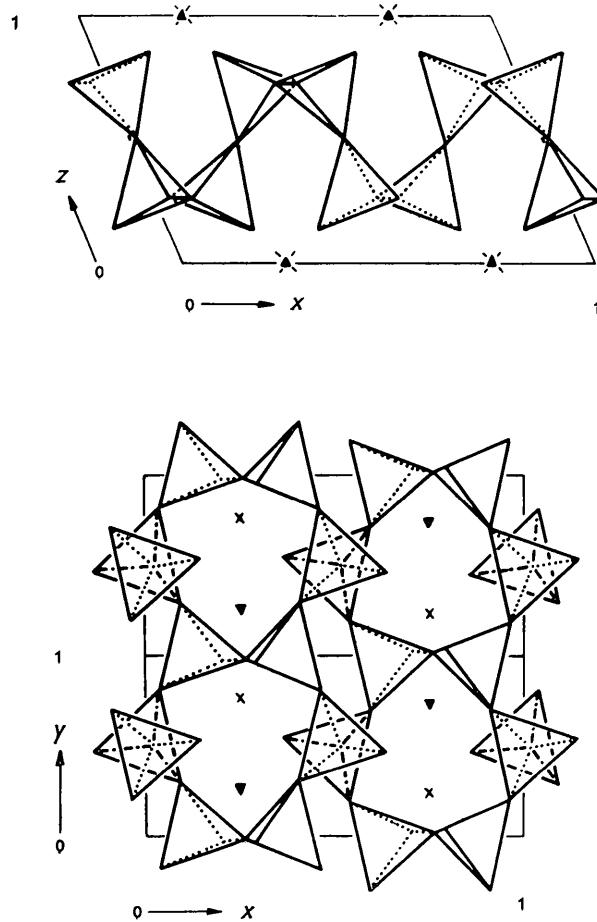
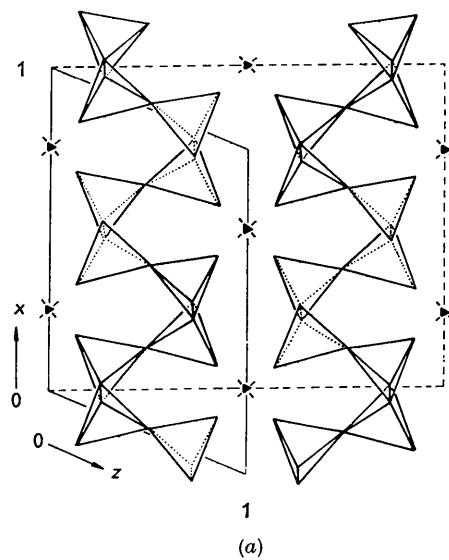
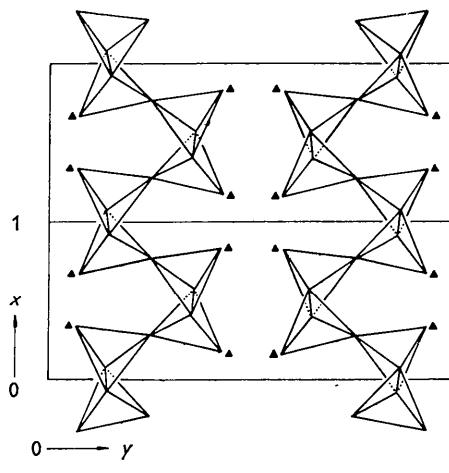


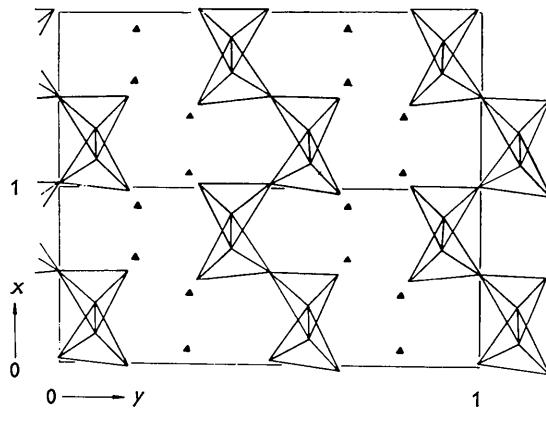
Fig. 3. Schematische Darstellung der Struktur des Petalits.
(a) Projektion auf die (x, z)-Ebene. (b) Projektion auf die (x, y)-Ebene.



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. Vergleich entsprechender Projektionen der Strukturen von (a) Petalit. (b) Li₂Si₂O₅. (c) α-Na₂Si₂O₅.

stimmt nahezu mit dem von Smith (1954) angegebenen Wert von 1,60 Å für die Si-O-Bindung überein. Die O-O-Abstände innerhalb der Tetraeder liegen zwischen 2,52₈ Å und 2,76₁ Å mit einem Mittelwert von 2,62₆ Å. Die O-Si-O-Valenzwinkel nehmen Werte zwischen 102,3° und 115,6° an. Der mittlere Winkel beträgt 109,5°. Besonderes Interesse in dieser Struktur verdient der Si-O-Si-Valenzwinkel. An den Brückensauerstoffatomen O₃₁, O₃₂, O₅₁ und O₅₂ findet man Winkel von 149,8° bzw. 153,0°. Die Winkel, auf welche die Pseudosymmetrie der Struktur keinen direkten Einfluss hat, sind also etwas grösser als der in anderen Strukturen gefundene mittlere Wert von etwa 140°. Wesentlich grösser, nämlich 166,0° bzw. 163,4°, sind dagegen die Valenzwinkel an den Sauerstoffatomen O₁ und O₂. Diese Werte stellen gewissermassen einen Kompromiss der Struktur zwischen dem Streben nach möglichst hoher Symmetrie und dem Charakter der Si-O-Bindung dar. Während von der Symmetrie ein Winkel von 180° angestrebt wird, wird von der partiell kovalenten Si-O-Bindung ein Winkel von etwa 140° angestrebt. Als Ergebnis resultieren Winkel von etwa 165°. Beim $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ sind die Valenzwinkel an den die Pseudosymmetrie zerstörenden Brückensauerstoffatomen 156°, während die übrigen von dem Streben nach Symmetrie nicht beeinflussten Si-O-Si-Winkel einen Wert von 128° haben (Liebau, 1961a). Das Problem des Si-O-Si-Valenzwinkels wird demnächst an anderer Stelle ausführlicher diskutiert werden (Liebau, 1961c).

Die [SiO₄]-Tetraeder sind zu Schichten der Zusammensetzung $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ miteinander verknüpft. Diese Schichten kann man sich aus Zweierketten aufgebaut vorstellen; sie haben also Ringe aus 6 Tetraedern als Baugruppen und sind nach einem früheren Vorschlag (Liebau, 1956) als Zweierschichten aufzufassen. Die Aluminium- und Lithiumionen sind tetraedrisch von

je vier Sauerstoffatomen im mittleren Abstand 1,72₀ Å bzw. 1,95₅ Å umgeben. Smith (1954) gibt für den Abstand Al-O den Mittelwert von 1,78 Å an.

An dem Prinzip der von Z.&Z. ermittelten Struktur des Petalits, die in Fig. 3 schematisch dargestellt ist, wird durch die vorliegende weitere Verfeinerung nichts geändert. Da die Gestalt der [Si₂O₅]-Schichten im Petalit sehr ähnlich derjenigen ist, die im $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und im α -Na₂Si₂O₅ gefunden wurden (Fig. 4), ist der Zuordnung des Petalits zu den Phyllosilikaten der Vorzug zu geben vor einer von einigen Mineralologen vorgeschlagenen Zuordnung zu den Tektosilikaten.

Herrn Prof. Dr. J. Zemann (Göttingen) bin ich sehr dankbar, dass er mir die Originalröntgenaufnahmen zur Verfügung stellte, mit denen die Struktur bestimmt von Z.&Z. durchgeführt worden ist. Herrn Dr. W. H. Taylor (Cambridge) danke ich, dass ich diese Arbeit in seinem Laboratorium durchführen konnte. Frau Dr. H. D. Megaw (Cambridge) gilt mein Dank für eine Reihe anregender Diskussionen. Herr Dr. M. V. Wilkes ermöglichte mir die Benutzung von EDSAC II und Mr. E. J. McIver und Mr. M. Wells waren mir bei der Benutzung der Maschine behilflich, wofür ich auch ihnen meinen Dank aussprechen möchte.

Literatur

- FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412.
- LIEBAU, F. (1956). *Z. Phys. Chem.* **206**, 73.
- LIEBAU, F. (1961a). *Acta Cryst.* **14**, 389.
- LIEBAU, F. (1961b). *Acta Cryst.* **14**, 395.
- LIEBAU, F. (1961c). *Acta Cryst.* **14**. (In Druck).
- LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1953). *The Determination of Crystal Structures*. London: Bell.
- SMITH, J. V. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 479.
- ZEMANN-HEDLIK, A. & ZEMANN, J. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 781.