

Zur Kristallstruktur des Li_7SbO_6

J. HAUCK

Institut für anorganische Chemie der Universität Frankfurt/M.

(Z. Naturforschg. **24 b**, 252 [1969]; eingegangen am 4. Dezember 1968)

Aus der Reihe der isotypen Verbindungen Li_7XO_6 ($\text{X} = \text{Sb}, \text{Bi}^1, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{U}, \text{Ru}^2, \text{Os}^3, \text{Pa}, \text{Np}, \text{Pu}$ und Am^4) wurde Li_7SbO_6 untersucht. Nachdem in einer früheren Arbeit⁵ die Kristallstruktur des Li_8SnO_6 aufgeklärt wurde, sollte nun überprüft werden, inwieweit sich die Vermutung von SCHOLDER und GLÄSER² bestätigen läßt, derzufolge Li_7SbO_6 und Li_8SnO_6 soweit ähnliche Strukturen haben sollen, daß in der ersten Verbindung lediglich $1/8$ der Lithium-Plätze unbesetzt bleibt.

Reines Li_7SbO_6 mit scharfen Röntgenreflexen wurde aus LiOH und Sb_2O_3 durch wiederholtes Erhitzen auf 700°C im Sauerstoffstrom erhalten. Die Röntgen-Diffraktometer-Aufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung) der Pulverpräparate ließen sich hexagonal mit folgenden Gitterkonstanten indizieren:

$$a = 5,393 \pm 3 \text{ \AA} \quad c = 15,084 \pm 8 \text{ \AA}.$$

Die Elementarzelle hat ähnliche Abmessungen wie die des Li_8SnO_6 und muß auf Grund der Reflexauslöschungen ebenfalls einer der Raumgruppen $R3$, $R\bar{3}$, $R32$, $R3m$ oder $R\bar{3}m$ zuzuordnen sein. Wegen dieser Ähnlichkeit wurde in einer ersten Rechnung von den Parametern des Li_8SnO_6 in der Raumgruppe $R\bar{3}$ ausgegangen und dann eine Verfeinerung durch Kleinste-Quadrate-Rechnungen⁶ ausgeführt, wobei sich aus 27 Reflexintensitäten ein R -Wert von 0,159 ergab.

Die gegenüber sonstigen Berechnungen schlechte Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechne-

ten Intensitäten ließ vermuten, daß die Symmetrie im Li_7SbO_6 erniedrigt ist. Daher wurde eine der Raumgruppe $R3$ entsprechende Verzerrung der SbO_6 -Oktaeder zunächst durch trial-Rechnung unter Vernachlässigung der Lithiumatome bestimmt ($R = 0,132$). Bei Berücksichtigung der röntgenographisch schwierig zu lokalisierenden Lithiumatome auf geometrisch sinnvollen Plätzen resultierte schließlich ein R -Wert von 0,110 mit folgenden Parametern (Raumgruppe $R3 - C_3^+$):

Sb	(3 a)	0	0	0
O_1	(9 b)	0,32	0,03	0,082
O_2	(9 b)	-0,03	-0,32	-0,082
Li_1	(9 b)	-0,36	-0,33	-0,11
Li_2	(9 b)	0,33	0,36	0,11
Li_3	(3 a)	0	0	0,67

Die bessere Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Reflexintensitäten macht die Symmetrierniedrigung gegenüber der Li_8SnO_6 -Struktur wahrscheinlich, so daß verzerrte SbO_6 -Oktaeder mit einem $\text{Sb}-\text{O}$ -Abstand von $2,06 \text{ \AA}$ vorliegen. Die Sauerstoffatome bilden ebenso wie im Li_8SnO_6 nahezu eine hexagonal-dichteste Kugelpackung, in der die Lithiumatome in (9 b) tetraedrische, die in (3 a) oktaedrische Lücken besetzen. Auf Grund der unterschiedlichen geometrischen Abmessungen der Oktaederlücken darf angenommen werden, daß keine statistische Verteilung der Lithiumatome vorliegt, sondern daß die angegebene Lage (3 a) bevorzugt wird.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für Mittel und Geräte. Die Rechnungen wurden auf der IBM 7094 des Deutschen Rechenzentrums in Darmstadt ausgeführt.

¹ R. SCHOLDER, Angew. Chem. **70**, 583 [1958].

² R. SCHOLDER u. H. GLÄSER, Z. anorg. allg. Chem. **327**, 15 [1964].

³ R. SCHOLDER, Angew. Chem. **72**, 120 [1960].

⁴ K. H. WALTER, Bericht der Gesellschaft für Kernforschung Karlsruhe KFK 280 [1965].

⁵ M. TRÖMEL u. J. HAUCK, Z. Naturforschg. **23 b**, 110 [1968].

⁶ Rechenprogramm ORFLS, W. R. BUSING, K. O. MARTIN u. H. A. LEVY, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305 [1962].