

Zur Kristallstruktur des Li_5ReO_6

J. HAUCK

Institut für anorganische Chemie der Universität
Frankfurt/Main

(Z. Naturforschg. 23 b, 1603 [1968]; eingegangen am 1. Oktober 1968)

Aus der Reihe der als isotyp beschriebenen Verbindungen Li_5ReO_6 , Li_5JO_6 , Li_5OsO_6 ¹ und Li_5TcO_6 ² wurde Li_5ReO_6 untersucht. Gelbes Li_5ReO_6 wurde aus LiReO_4 und LiOH nach zwölfstündigem Erhitzen auf 700 °C im trockenen Sauerstoffstrom rein erhalten. Die Röntgen-Diffraktometeraufnahmen ($\text{Cu}-\text{K}_\alpha$ -Strahlung) der Pulverpräparate ließen sich mit folgenden Gitterkonstanten hexagonal indizieren (vgl. l. c.¹):

$$a = 5,034 \pm 3 \text{ \AA}, \quad c = 14,141 \pm 5 \text{ \AA}.$$

Ein Vergleich des Zellvolumens mit den Biltz schen Volumeninkrementen ergibt drei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Die Vermutung von LANG³, daß auf Grund der ähnlichen Zellabmessungen auch eine ähnliche Anordnung wie im Li_2SnO_3 vorliegt, konnte bestätigt werden. Kleinste-Quadrate-Rechnungen⁴ sowie trial-Rechnungen ergaben eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Reflexintensitäten (bei 46 Reflexen $R=0,078$). Danach besetzen die Atome folgende Punktlagen der Raumgruppe $D_3^3-P3_112$ (bzw. der enantiomorphen Raumgruppe $D_3^3-P3_212$).

Re (3 a)	1/9	8/9	1/3
Li (3 a)	4/9	5/9	1/3
(3 a)	7/9	2/9	1/3
(3 b)	1/9	8/9	5/6
(3 b)	4/9	5/9	5/6
(3 b)	7/9	2/9	5/6
O (6 c)	1/9	8/9	7/12
(6 c)	4/9	5/9	7/12
(6 c)	7/9	2/9	7/12

Abweichungen von dieser „idealen“ Anordnung konnten innerhalb der Fehlergrenzen nicht festgestellt werden. Danach sind in einer nahezu kubisch dichtesten Sauerstoffpackung Lithium- und Rheniumatome derart in Oktaederlücken angeordnet, daß Schichten von Lithium (Punktlagen 3 b) mit Schichten von Lithium und Rhenium im Verhältnis 2 : 1 (Punktlagen 3 a) abwechseln. Die Anordnung der Rheniumatome ist so, daß isolierte $(\text{ReO}_6)^{5\ominus}$ -Oktaeder mit einem Re-O-Abstand von 2,05 Å gebildet werden.

Eine Verwandtschaft des $\beta\text{-Li}_5\text{ReO}_6$ -Gitters zur Li_5ReO_6 -Struktur wird von PFEIFFER⁵ vermutet, wobei 1/6 der Lithiumatome auf Zwischengitterplätzen sein soll. Der Hinweis auf stark verbreiterte Reflexe in einigen der zu $\beta\text{-Li}_5\text{ReO}_6$ isotypen Verbindungen (Li_5XO_6 , $\text{X} = \text{Am}^{6,7}$, Pu , Np^7 , $\text{Os}^{8,9}$, Tc^2 und Na_6XO_6 , $\text{X} = \text{Am}^{6,7}$, Pu , Np^7) deutet auf eine Fehlordnung hin. Nähere Untersuchungen sind im Gange.

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 u. K. L. HUPPERT, Z. anorg. allg. Chem. 334, 209 [1964].

² C. KELLER u. B. KANELAKOPOULOS, J. inorg. nuclear Chem. 27, 787 [1965].

³ G. LANG, Z. anorg. allg. Chem. 348, 246 [1966].

⁴ Rechenprogramm ORFLS, W. R. BUSING, K. O. MARTIN u. H. A. LEVY, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305 [1962].

⁵ P. P. PFEIFFER, Dissertation, Karlsruhe 1963.

⁶ K. H. WALTER, Bericht der Gesellschaft für Kernforschung KFK 280 [1965].

⁷ C. KELLER, L. KOCH u. K. H. WALTER, J. inorg. nuclear Chem. 27, 1205 [1965].

⁸ G. H. STEPHAN, Dissertation, Karlsruhe 1960.

⁹ R. SCHOLDER, K. L. HUPPERT u. P. P. PFEIFFER, Angew. Chem. 75, 375 [1963].