

## Zur Kristallstruktur des $\text{Li}_6\text{WO}_6$

J. HAUCK

Institut für anorganische Chemie der Universität Frankfurt/M.

(Z. Naturforschg. **24 b**, 251 [1969]; eingegangen am 2. November 1968)

Im Zusammenhang mit der Untersuchung verschiedener ternärer Oxide mit isolierten ( $\text{XO}_6$ )-Gruppen<sup>1, 2</sup> wurde aus der Reihe der isotypen Verbindungen  $\alpha\text{-Li}_6\text{ReO}_6$ <sup>3</sup>,  $\alpha\text{-Li}_6\text{TcO}_6$ <sup>4</sup> und  $\text{Li}_6\text{WO}_6$ <sup>5, 6</sup> eine Kristallstruktur-Untersuchung am  $\text{Li}_6\text{WO}_6$  vorgenommen. Ein hellgelbes Pulverpräparat dieser Verbindung erhält man aus  $\text{WO}_3$  und  $\text{LiOH}$  nach mehrstündigem Erhitzen auf  $700^\circ\text{C}$  im trockenen Sauerstoffstrom. Die Röntgen-Diffraktometeraufnahmen ( $\text{Cu-K}_\alpha$ -Strahlung) ließen sich mit folgenden Gitterkonstanten rhombisch indizieren:

$$\begin{aligned} a &= 8,902 \pm 8 \text{ \AA}, \\ b &= 2,879 \pm 3 \text{ \AA}, \\ c &= 4,090 \pm 5 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Bei einer Gegenüberstellung des Zellvolumens ( $V = 104,8 \text{ \AA}^3$ ) mit dem vergleichbaren Volumen einer Formeleinheit  $\text{Li}_5\text{ReO}_6$ <sup>2</sup> ( $V = 103,4 \text{ \AA}^3$ ) ergibt sich eine Formeleinheit  $\text{Li}_6\text{WO}_6$  pro Elementarzelle. Die Auslöschungsbedingungen der Reflexe sprechen für eine innenzentrierte Elementarzelle. Der dabei auftretende Widerspruch, daß sich in einer innenzentrierten Zelle nur ein Wolframatom befindet, kann nur durch die Annahme einer statistischen Verteilung der Wolframotope auf die Plätze  $000$  und  $1/2\ 1/2\ 1/2$  erklärt werden. Von den möglichen Raumgruppen  $\text{I mm}$ ,  $\text{I 222}$  und  $\text{I mmm}$  konnte wegen der speziellen Atomlagen die höchstsymmetrische ausgewählt werden.

Durch Kleinste-Quadrate-Rechnungen<sup>7</sup> wurden zunächst die Sauerstoffparameter unter Vernachlässigung der Lithiumotope bestimmt, wobei sich ein  $R$ -Wert von  $0,125$  bei  $27$  Reflexen ergab. Für vier Lithiumotope auf geometrisch sinnvollen Lagen brachte eine trial-Rechnung<sup>8</sup> eine Verbesserung des  $R$ -Wertes auf  $0,108$ , während auf die Bestimmung der beiden übrigen Li-

thiumotope wegen des geringen Streuvermögens verzichtet werden mußte. Es ergaben sich folgende Punktlagen der Raumgruppe  $\text{D}_{2h}^{25} - \text{I mmm}$ :

$$\text{W (2 a) } 000, \text{ O}_1 (2 \text{ c) } 0\ 0\ 1/2, \text{ O}_2 (4 \text{ f) } 0,162 \pm 6, 1/2, 0, \text{ Li}_1 (4 \text{ e) } 0,338, 0, 0.$$

Danach bilden die Sauerstoffotope ähnlich wie im  $\text{MgO}$ -Gitter ein Gerüst von Oktaedern, die u. a. in  $a$ - und  $b$ -Richtung über gemeinsame Kanten sowie in  $c$ -Richtung über gemeinsame Ecken verbunden sind. Die Wolframotope besetzen ebenso wie die bestimmbar Lithiumotope Oktaederlücken, wobei der Wolfram-Sauerstoffabstand  $2,04 \text{ \AA}$  beträgt ( $\text{W} - \text{O}_1 \approx \text{W} - \text{O}_2$ ).

Wegen der hohen Ladung der Wolframotope und der Stöchiometrie der Verbindung erscheint es wahrscheinlich, daß die statistische Verteilung der Wolframotope soweit eingeschränkt wird, daß nur isolierte  $\text{WO}_6$ -Oktaeder gebildet werden. Dementsprechende Ordnungsphasen könnten bei Verdoppelung aller Gitterkonstanten, z. B. in den Raumgruppen  $\text{D}_{2h}^{24} - \text{Fddd}$  oder  $\text{D}_{2h}^{25} - \text{Pnnn}$  beschrieben werden. Die entsprechend der Raumgruppe  $\text{I mmm}$  mit den oben angegebenen Parametern berechneten Reflexintensitäten bleiben dabei unverändert. Jedoch müßten zusätzliche Überstrukturlinien auftreten. Bei genauer Vermessung des Diagramms wurden tatsächlich einige schwache Reflexe gefunden, die für die Verdoppelung aller Gitterkonstanten sprechen. Da diese Reflexe aber gleichzeitig starke Verbreiterungen aufweisen, die bei längeren Zeiten etwas abnehmen, muß angenommen werden, daß eine partielle, bei langem Tempern zunehmende Ordnung der Wolframotope nur zu einer Nahordnung von  $\text{WO}_6$ -Oktaedern führt. Versuche, durch Tempern bei höheren Temperaturen scharfe Überstrukturlinien zu erhalten, waren bisher ohne Erfolg, da sich die Verbindung vorher zersetzte.

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.

<sup>1</sup> M. TRÖMEL u. J. HAUCK, Z. Naturforschg. **23 b**, 110 [1968].

<sup>2</sup> J. HAUCK, Z. Naturforschg. **23 b**, 1603 [1968].

<sup>3</sup> P. P. PFEIFFER, Dissertation, Karlsruhe 1963.

<sup>4</sup> C. KELLER u. B. KANELAKOPOULOS, J. inorg. nuclear Chem. **27**, 787 [1965].

<sup>5</sup> J. M. RÉAU, C. FOUASSIER u. P. HAGENMULLER, Bull. Soc. chim. France **1967**, 3873.

<sup>6</sup> R. SCHOLDER u. L. H. BRIXNER, unveröffentlicht, zit. nach l. c.<sup>3</sup>.

<sup>7</sup> Rechenprogramm ORFLS, W. R. BUSING, K. O. MARTIN u. H. A. LEVY, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305 [1962].

<sup>8</sup> Rechenprogramm TRIAL, M. TRÖMEL, Institut für anorganische Chemie, Frankfurt/M.