

ca. 2,7¹⁴ zu erwarten, d. h. ein außerhalb der Kurve liegender Wert.

Die Bindungsgrade zeigen, daß überall einfache Bindungen vorliegen. Die niedrigeren Werte dürften auf einen teilweise heteropolaren Bindungscharakter der X—O-Bindungen zurückzuführen sein, während die

höheren Werte der Aufstellung auf einen partiellen Doppelbindungscharakter hinweisen (vgl. l. c.⁸).

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für Mittel und Geräte sowie der Firma Degussa für die Bereitstellung von Ausgangssubstanzen.

¹⁴ F. A. COTTON u. R. M. WING, *Inorg. Chem.* **4**, 867 [1965].

Zur Kristallstruktur des Li_6TeO_6

J. HAUCK

Institut für anorganische Chemie der Universität Frankfurt/M.

(*Z. Naturforsch.* **24 b**, 647 [1969]; eingegangen am 12. März 1969)

Li_6TeO_6 ist als einzige bisher bekannte Verbindung der Zusammensetzung Li_6XO_6 nicht isotyp zu den in vorhergehenden Arbeiten untersuchten Verbindungen Li_6WO_6 ¹ und $\beta\text{-Li}_6\text{ReO}_6$ ². Ein reines Präparat mit scharfen Röntgenreflexen wurde durch 6-stdg. Tempern einer $\text{LiOH}\cdot\text{TeO}_2$ -Mischung im Molverhältnis 6:1 bei 700 °C im trockenen Sauerstoffstrom erhalten (vgl. l. c.³). Die Röntgen-Diffraktometer-Aufnahmen ($\text{Cu}\text{-K}\alpha$ -Strahlung) der Pulverpräparate ließen sich rhomboidisch mit folgenden Gitterkonstanten indizieren:

$$a = 5,128 \pm 3 \text{ \AA}, \quad \alpha = 101,2 \pm 1^\circ.$$

Den weiteren Untersuchungen wurde die hexagonale Zelle mit drei Formeleinheiten zugrunde gelegt:

$$a' = 7,922 \pm 3 \text{ \AA}, \quad c = 6,956 \pm 3 \text{ \AA}.$$

In den möglichen Raumgruppen $R\bar{3}$, $R\bar{3}$, $R32$, $R3m$ und $R\bar{3}m$ kommt für Tellur jeweils nur die dreizählige Lage in Betracht. Kleinste-Quadrate-Rechnungen für die Sauerstoffatome und trial-Rechnungen für die röntgenographisch schwierig zu lokalisierenden Lithiumatome führten in der Raumgruppe $R\bar{3}\text{-C}_{3i}^2$ zu befriedigender Übereinstimmung zwischen gemessenen und

berechneten Reflexintensitäten (bei 47 Reflexen $R = 0,108$). Die resultierenden Parameter waren:

Te (3 a)	0	0	0
O (18 f)	0,17	0,22	0,19
Li (18 f)	0,19	0,25	-0,07

Damit wird das Gitter aus isolierten TeO_6 -Oktaedern mit einem Tellur-Sauerstoff-Abstand von 2,06 Å aufgebaut. Die Sauerstoffatome allein bilden eine unvollständig besetzte nahezu kubisch-dichteste Kugelpackung, wobei die einzelnen Schichten nicht eben sind, da immer drei Sauerstoffatome zu einem TeO_6 -Oktaeder gehören, dessen Zentralatom unter der Schicht liegt, und die benachbarten Sauerstoffatome zu darüberliegenden Oktaedern ($z(\text{O}) = 0,19$ statt 1/6 bei ebenen Schichten). Die Lithiumatome besetzen die Tetraederlücken zwischen den Schichten. Die unvollständige Besetzung der Sauerstoffpackung in der Art, daß jeder siebente Platz frei ist, ergibt sich auch aus raumchemischen Betrachtungen. Während im vergleichbaren Li_6WO_6 ¹ oder $\beta\text{-Li}_6\text{ReO}_6$ ² mit annähernd kubisch-dichtesten Sauerstoffpackungen die Volumina pro Formeleinheit 104,8 bzw. 103,4 Å³ betragen, hat Li_6TeO_6 ein größeres Molvolumen von 126,0 Å³.

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 J. HAUCK, *Z. Naturforsch.* **24 b**, 251 [1969].

² J. HAUCK, *Z. Naturforsch.* **24 b**, 455 [1969].

³ V. SCHNEIDER, Dissertation, Karlsruhe 1959.