

## Zur Kristallstruktur von $\alpha$ -TlSmW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Hans-Carsten Mumm und Hanskarl Müller-Buschbaum\*

Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel,  
D-2300 Kiel, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 27. Januar 1987. Angenommen 17. März 1987)

### *About the Crystal Structure of $\alpha$ -TlSm(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>*

Single crystals of  $\alpha$ -TlSm(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> were examined by X-ray diffractometer technique (space group  $C_{2h}^6 - C2/c$ ;  $a = 10.770$ ,  $b = 10.597$ ,  $c = 7.597$  Å,  $\beta = 130.09^\circ$ ,  $Z = 4$ ). The coordination of W<sup>6+</sup>, Sm<sup>3+</sup> and Tl<sup>+</sup> are discribed and discussed.

$\alpha$ -TlSm(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> is isotypic to  $\alpha$ -KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

(*Keywords: Thallium; Samarium; Tungsten; Oxygen; X-Ray; Crystal Structure*)

### Einleitung

In früheren Untersuchungen wurde gezeigt, daß Oxometallate kristallchemisch mit salzartigen Verbindungen, die typische komplexe Nichtmetallionen enthalten, verwandt sind. Beispiele hierfür sind die Oxovanadate Ba<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Sr<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und Pb<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [1, 2], die mit den formelgleichen Arsenaten M<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M = Sr, Ba [2], Pb [1]) bzw. Phosphaten M<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M = Pb [1], Ba [3]) isotyp sind. Wird in diesen Verbindungen das großvolumige Kation partiell gegen kleinere Teilchen ersetzt, so entsteht mit BaNi<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [4] ein neuer Strukturtyp, der nur in Teilbereichen seiner Kristallstruktur Beziehungen zu den aufgeführten Verbindungen M<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> bzw. M<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mit nichtmetallischen Anionen besitzt. Wechselt in den Arsenaten M<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> das großvolumige Barium gegen kleinere Ionen, so entstehen die Verbindungen BaM<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M = Mg, Co, Ni [5, 6]), die wiederum mit dem Oxometallat BaNi<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [4] isotyp sind. Dieser scheinbar einfache Zusammenhang gilt jedoch nicht generell, so besitzt beispielsweise SrNi<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [7] einen eigenständigen Strukturtyp, der keine Parallele bei den salzartigen Phosphaten/Arsenaten besitzt.

Beim Wechsel von Elementen der 5. zur 6. Gruppe des Periodensystems ändert sich die Zusammensetzung von M<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in M<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, d. h. es entstehen Verbindungen mit Scheelitstruktur [8—10]. Bestehen

die Kationen  $M^{2+}$  in der Formel  $M_2(\text{WO}_4)_2$  aus zwei verschiedenen Metallionen  $M^+$  und  $M^{3+}$  ( $M^+ = \text{Li, Na, K} \dots$ ,  $M^{3+} = \text{Bi, La, Ce, Nd} \dots$ ), so ergeben sich neue Kristallstrukturen, die nicht mehr zur Klasse der Scheelite gehören. Typische Beispiele hierfür sind  $\text{KNd}(\text{WO}_4)_2$  [11] und  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  [12], die beide in Hoch- und Tieftemperaturformen vorkommen. Anhand von Pulverdaten wurden die Gitterkonstanten der Verbindungen  $\text{TlLn}(\text{WO}_4)_2$  bestimmt ( $\text{Ln} = \text{Ce} - \text{Lu, Y}$  [13]) und diese dem  $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$ -Typ zugeordnet. In eigenen Experimenten gelang die Darstellung von Einkristallen der Verbindung  $\alpha\text{-TlSm}(\text{WO}_4)_2$ , so daß mit modernen röntgenographischen Methoden die Parameter dieser Substanz bestimmt werden konnten.

### Experimentelles und Ergebnisse

Zur Synthese von  $\alpha\text{-TlSm}(\text{WO}_4)_2$  ist es zweckmäßig, ein Wolframat als Schmelzmittel einzusetzen. Da in der Regel Alkalimetallionen aus dem Schmelzmittel Alkaliwolframat in die Verbindungen eingebaut werden, wurde  $\text{Tl}_2\text{WO}_4$  verwendet. Ein Ansatz aus  $\text{Tl}_2\text{WO}_4 : \text{WO}_3 : \text{Sm}_2\text{O}_3 = 5 : 2 : 1$  wird im Platintiegel 24 h auf  $900^\circ\text{C}$  erhitzt und anschließend mit  $100^\circ\text{C/h}$  auf Raumtemperatur abgekühlt. Im erstarrten Schmelzregulus befinden sich farblose Einkristalle von  $\alpha\text{-TlSm}(\text{WO}_4)_2$ , die von überschüssigem Schmelzmittel mechanisch abgetrennt werden können. Mit energie-dispersiver Röntgenfluoreszenz wurden die isolierten Einkriställchen analytisch untersucht (Elektronenmikroskop Jeol T200, EDX-System PGT-III). Mit Film- und Diffraktometermessungen (*Weissenberg*- und Precessionsaufnahmen, Vierkreisdiffraktometer Siemens AED 2,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung) wurden die Gitterkonstanten

$$a = 10.772 (2), \quad b = 10.5973 (3), \quad c = 7.5972 (20) \text{ \AA}$$

$$\beta = 130.09 (10)^\circ$$

bestimmt. Die Verfeinerung der Kristallstruktur (Programm SHELX 76 [14]) wurde mit der Symmetrie  $\text{C}_{2h}^6 - \text{C}2/c$  durchgeführt.

Da die Temperaturfaktoren für die Metalle Wolfram und Samarium sehr klein waren, wurde ein Kristall der Abmessung  $0.075/0.063/0.075$  mm erneut vermessen und die Absorption nach der Methode *Burnham* [15] korrigiert. Die Temperaturfaktoren der schweren Metalle haben jetzt die erwartete Größenordnung. Auf die Parameter hat diese Korrektur praktisch keinen Einfluß. Der Gütefaktor verbessert sich um 0.1%.

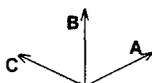
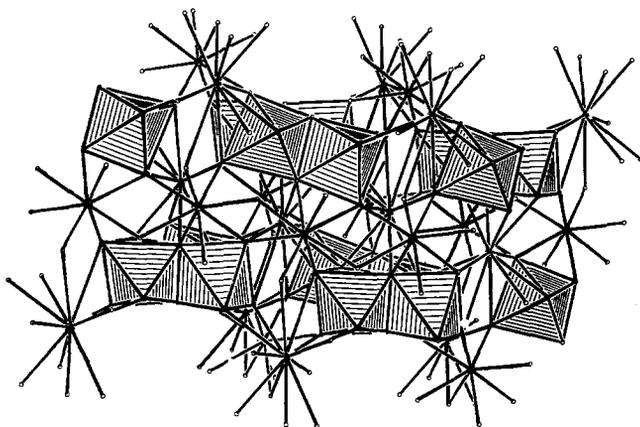
Für 410 symmetrieunabhängige Werte beträgt er bei isotroper Verfeinerung der Temperaturfaktoren  $R = 0.076$ . Eine Zusammenstellung der beobachteten und berechneten Daten ( $F_o/F_c$  mit und ohne Absorptionskorrektur) erfolgt an anderer Stelle [16]. Tabelle 1 gibt die Lageparameter, Tabelle 2 eine Übersicht über die wichtigsten Metall-Sauerstoffabstände.

Tabelle 1. Parameter für  $\alpha$ -TlSm(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mit Standardabweichungen in Klammern. Besetzte Punktlagen in der Raumgruppe C<sub>2h</sub><sup>6</sup>—C2/c

	Lage	x	y	z	B [Å <sup>2</sup> ]
W	(8f)	0.6939 (2)	0.9984 (2)	0.2325 (3)	0.464 (24)
Sm	(4e)	0.0	0.2285 (4)	0.250	0.496 (56)
Tl	(4e)	0.0	0.7963 (4)	0.250	1.400 (64)
O1	(8f)	0.524 (5)	0.893 (3)	0.471 (7)	0.70 (51)
O2	(8f)	0.687 (5)	0.929 (3)	0.941 (7)	0.59 (49)
O3	(8f)	0.385 (6)	0.582 (4)	0.317 (8)	1.33 (65)
O4	(8f)	0.271 (5)	0.657 (4)	0.875 (8)	1.24 (63)

Tabelle 2. Interatomare Abstände [Å] mit Standardabweichungen in Klammern für  $\alpha$ -TlSm(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

W—O2: 1.80 (6)	Sm—O3: 2.24 (7) (2 ×)	Tl—O2: 2.84 (4) (2 ×)
W—O4: 1.85 (4)	Sm—O1: 2.31 (5) (2 ×)	Tl—O2: 2.94 (4) (2 ×)
W—O3: 1.93 (6)	Sm—O4: 2.39 (5) (2 ×)	Tl—O3: 2.96 (6) (2 ×)
W—O1: 1.99 (3)	Sm—O4: 2.39 (5) (2 ×)	Tl—O1: 3.05 (5) (2 ×)
W—O1: 2.11 (4)	Sm—O4: 2.71 (6) (2 ×)	Tl—O4: 3.20 (8) (2 ×)
W—O2: 2.29 (6)		Tl—O3: 3.43 (5) (2 ×)

Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Verknüpfung von WO<sub>6</sub>-Oktaedern (schraffiert) in  $\alpha$ -TlSm(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

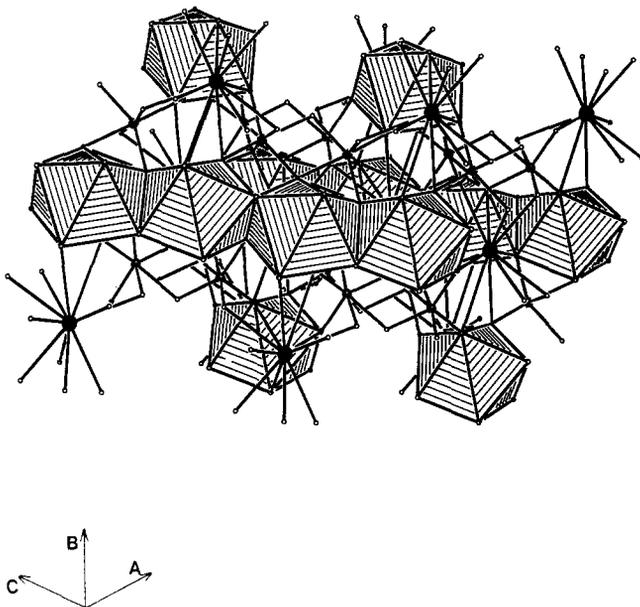


Abb. 2. Koordinationspolyeder um  $\text{Sm}^{3+}$  (schraffiert) in  $\alpha\text{-TlSm}(\text{WO}_4)_3$ .  $\text{Tl}^+$  ist durch große schwarze Kugeln hervorgehoben

### Diskussion

Die Kristallstruktur von  $\alpha\text{-TlSm}(\text{WO}_4)_3$  entspricht dem Aufbau von  $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$ . Somit haben die Ionen  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^+$  unterschiedliche Koordinationssphären. Wolfram ist oktaedrisch von  $\text{O}^{2-}$  koordiniert. Wie Abb. 1 demonstriert, sind je zwei  $\text{WO}_6$ -Oktaeder über Kanten zu Doppeloktaedern verknüpft. In Richtung  $[001]$  enthält die Kristallstruktur durch Eckenverknüpfung der Doppeloktaeder eindimensionale Ketten aus  $\text{W}_2\text{O}_8$ -Einheiten. Die in Abb. 1 in Form von Verbindungsstrichen mit eingezeichnetem Polyeder um  $\text{Sm}^{3+}$  gibt Abb. 2 in schraffierter Form wieder. Jedes  $\text{Sm}^{3+}$ -Ion ist durch 8  $\text{O}^{2-}$  koordiniert. Man kann die Umgebung von  $\text{Sm}^{3+}$  als pentagonale Bipyramide mit einer Doppelspitze auffassen. Eine andere Art dieses Polyeder zu beschreiben, beruht auf der Annahme einer würfelförmigen Umgebung. Zwei gegenüberliegende Würfelflächen sind ungefähr  $45^\circ$  gegeneinander verdreht. Die relativ unregelmäßigen Polyeder sind über Kanten zu eindimensional unendlich isolierten Ketten verknüpft.  $\text{WO}_6$ -Oktaeder und  $\text{SmO}_8$ -Polyeder bilden eine Tunnelstruktur, die durch die großvolumigen  $\text{Tl}^+$ -Ionen aufgefüllt wird. Abbildung 3 zeigt den Einbau von  $\text{Tl}^+$  in das  $\text{Sm}(\text{WO}_4)_2$ -Gerüst.  $\text{Tl}^+$  gewinnt so 12  $\text{O}^{2-}$ -Nachbarn mit einem Spek-

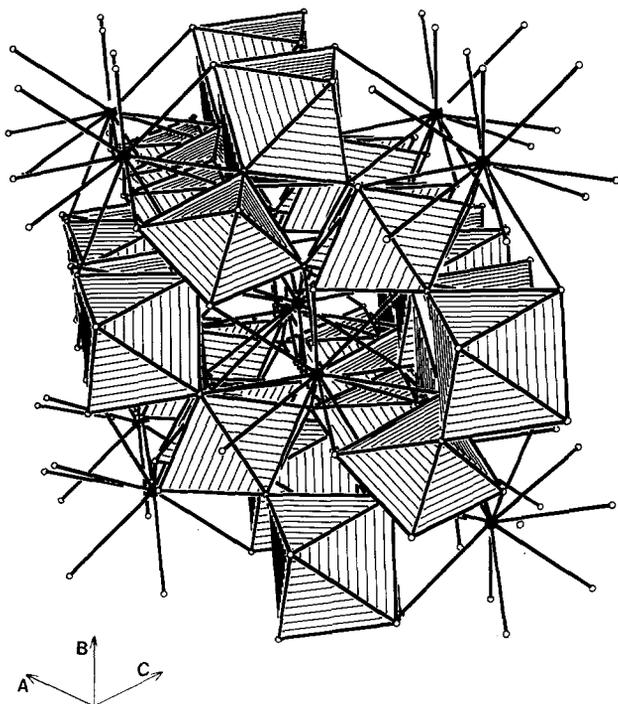


Abb. 3. Wiedergabe der Tunnelstruktur im  $\text{Sm}(\text{WO}_6)_2$ -Gerüst (schraffiert) mit eingelagerten  $\text{Tl}^+$ -Ionen (schwarze Kugeln)

trum von Abständen zwischen 2.84 und 3.43 Å. Der mittlere Abstand  $\text{Tl}^+ - \text{O}^{2-}$  von 3.07 Å stimmt gut mit der Radiensumme (3.16 Å) für ein zwölffach koordiniertes  $\text{Tl}^+$ -Ion überein (Ionenradien nach *Shannon* und *Prewitt* [17]). Entlang der Tunnelrichtung sind die  $\text{Tl}^+$ -Ionen jedoch nicht in der Tunnelmitte zentriert, sondern regelmäßig gegeneinander versetzt. Der Einfluß des freien Elektronenpaares am  $\text{Tl}^+$ -Ion ist nicht eindeutig zu erkennen, da die 12  $\text{O}^{2-}$ -Teilchen das  $\text{Tl}^+$ -Ion allseitig koordinieren [16].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit wertvollen Sachmitteln.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechanlage PDP 10 der Universität Kiel durchgeführt. Die Zeichnungen wurden mit einem modifizierten ORTEP-Programm [18, 19] erstellt.

### Literatur

- [1] *v. Hodenberg RF* (1968) Dtsch Keram Ges 39: 69  
 [2] *Durif A* (1959) Acta Cryst 12: 420

- [3] *Zachariasen WH* (1948) *Acta Cryst* 1: 263
- [4] *Wichmann R, Müller-Buschbaum Hk* (1984) *Rev Chim Miner* 21: 824
- [5] *Exmond S, Martin C, Durif A* (1969) *Mater Res Bull* 4: 595
- [6] *Eymond S, Durif A, Martin C* (1969) *Compt Rend* 268 C: 1694
- [7] *Wichmann R, Müller-Buschbaum Hk* (1986) *Rev Chim Miner* 23: 1
- [8] *Zalkin A, Templeton DH* (1964) *J Chem Phys* 40: 501
- [9] *Guermen E, Daniels E, King JS* (1971) *J Chem Phys* 55: 193
- [10] *Aleksandrov VB, Gorbatyii LV, Ilyukhin VV* (1968) *Kristallografiya* 13: 512
- [11] *Klevtsova RF, Volkova LM* (1972) *Kristallografiya* 17: 859
- [12] *Borisov SV, Klevtsova RF* (1968) *Kristallografiya* 13: 517
- [13] *Klevtsov PV, Perepelitsa AP, Maksin VI* (1983) *Zh Neorg Khim* 28: 2789
- [14] *Sheldrick GM* (1976) *SHELX-program for crystal structure determination*. Cambridge
- [15] *Busing WR, Levi HB* (1957) *Acta Cryst* 10: 180
- [16] *Mumm H-C*, geplante Dissertation, Kiel
- [17] *Shannon RD* (1976) *Acta Cryst A* 32: 751
- [18] *Johnson CK* (1965) Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory Tennessee
- [19] *Plötz K-B* (1982) Dissertation, Universität Kiel