

Über die Struktur und das Hochdruckverhalten des β -Li₆UO₆

The Crystal Structure and the High Pressure Stability of β -Li₆UO₆

JÜRGEN HAUCK

Institut für Festkörperforschung, Kernforschungsanlage Jülich

und

MATTHIAS ROSENHAUER

Institut für Petrologie der Universität Frankfurt/Main

(Z. Naturforsch. **31b**, 1053-1057 [1976]; eingegangen am 7. April 1976)

Crystal Structure, Lithium-uranate(VI), IR, High Pressure Stability

Li₆UO₆ has a reversible phase transformation at 680 °C and decomposes above about 850 °C. At high pressure the low temperature modification becomes unstable because of an invariant point in the system Li₂O–Li₄UO₅ at approximately 13 Kb and 620 °C. β -Li₆UO₆ has a triclinic unit cell with $a = 5.203$, $b = 5.520$, $c = 5.536$ Å, $\alpha = 114.7$, $\beta = 120.7$ and $\gamma = 75.5$ °. The close relationship between the crystal structures of Li₆TeO₆ and Li₆UO₆ is also suggested from similar infrared spectra and from partial solid solution Li₆UO₆–Li₆TeO₆.

Lithiumoxid und Li₄UO₅ reagieren im Sauerstoffstrom oberhalb von 540 ± 10 °C zu α -Li₆UO₆. Bei 680 ± 10 °C wandelt sich die Verbindung reversibel

in eine zweite Modifikation β -Li₆UO₆ um, die sich im offenen System oberhalb von ca. 850 °C zu Li₄UO₅ zersetzt, wobei Li₂O wegsublimiert¹. Im α -Li₆UO₆ nehmen isolierte UO₆-Oktaeder die Eckplätze eines rhomboedrisch verzerrten Kubus ein² (Tab. I). Die sechs Sauerstoffatome der UO₆-

Sonderdruckanforderungen an Dr. JÜRGEN HAUCK, Institut für Festkörperforschung, Kernforschungsanlage Jülich, Postfach 1913, D-5170 Jülich.

Tab. I. Gitterkonstanten und Molvolumen von verschiedenen Lithiumhexaoxometallaten sowie dem Zweikomponentengemisch Li₂O/Li₄UO₅ im Vergleich zu β -Li₆UO₆.

Verbindung	Symmetrie	Gitterkonstanten		V _{mol} [cm ³]
α -Li ₆ UO ₆	rhomboedrisch	$a = 5,402$ Å	$\alpha = 101,0^\circ$	88,8
α -Li ₆ TeO ₆	rhomboedrisch	$a = 5,128$ Å	$\alpha = 101,2^\circ$	75,9
β -Li ₆ UO ₆	triklin	$a = 5,203$ Å $b = 5,520$ Å $c = 5,536$ Å	$\alpha = 114,7^\circ$ $\beta = 120,7^\circ$ $\gamma = 75,5^\circ$	74,7
β -Li ₆ TeO ₆	hexagonal pseudotrikline Zelle	$a = 5,15$ Å $a' = 5,15$ Å $b' = 5,11$ Å $c' = 5,15$ Å	$c = 14,45$ Å $\alpha' = 109,6^\circ$ $\beta' = 120,0^\circ$ $\gamma' = 80,3^\circ$	66,6
Li ₆ WO ₆	orthorhombisch pseudotrikline Zelle	$a = 8,902$ Å $c = 4,090$ Å $a' = 5,105$ Å $b' = 5,002$ Å $c' = 5,002$ Å	$b = 2,879$ Å $\alpha' = 109,7^\circ$ $\beta' = 119,3^\circ$ $\gamma' = 80,5^\circ$	63,1
Li ₇ UO ₆	rhomboedrisch	$a = 6,153$ Å	$\alpha = 53,6^\circ$	84,4
Li ₇ PaO ₆	rhomboedrisch	$a = 6,176$ Å	$\alpha = 53,4^\circ$	84,8
Li ₅ NpO ₆	hexagonal	$a = 5,21$ Å	$c = 14,61$ Å	69,0
Li ₆ NpO ₆	hexagonal	$a = 5,217$ Å	$c = 14,70$ Å	69,6
Li ₆ PuO ₆	hexagonal	$a = 5,184$ Å	$c = 14,59$ Å	68,2
Li ₆ AmO ₆	hexagonal	$a = 5,174$ Å	$c = 14,59$ Å	67,9
Li ₄ UO ₅	tetragonal	$a = 6,707$ Å	$c = 4,442$ Å	74,9
Li ₂ O	kubisch	$a = 4,611$ Å		

Oktaeder sind einheitlich gebunden mit einem Bindungsabstand von $2,27 \pm 5$ Å. Die Kristallstruktur ist ähnlich wie die Li₆TeO₆-Struktur³, in der die Oktaeder jedoch um etwa 20° um die dreizählige Achse gedreht sind. Hierbei wird aus der fünffachen Koordination der Lithiumatome in Li₆TeO₆ eine verzerrte tetraedrische Koordination im α -Li₆UO₆. In beiden Strukturen ist die Packungsdichte der voluminösen Sauerstoffatome relativ gering im Vergleich zu anderen Hexaoxometallaten. Hochdruckexperimente ergaben bei Li₆TeO₆ eine zweite Modifikation oberhalb von 22 kb bei 700 °C⁴. Im β -Li₆TeO₆ (β -Li₆ReO₆-Struktur) bilden die Sauerstoffatome annähernd eine kubisch dichteste Kugelpackung, wobei das Molvolumen um 12,2% kleiner ist als in der α -Li₆TeO₆-Struktur (Tab. I).

Hochdruckexperimente im System Li₄UO₅-Li₂O

Die Hochdruckexperimente wurden in einer „belt“-Apparatur⁵ im Temperaturbereich von ca. 550 bis 800 °C durchgeführt. In vorhergehenden Versuchen¹ war festgestellt worden, daß die Gleichgewichtseinstellung bei niedrigen Temperaturen zu langsam ist und daß sich Li₆UO₆ bei höheren Temperaturen zersetzt. Die Druckeichung wurde mit Hilfe der polymorphen Umwandlung Bi I-II, Bi II-III und Tl II-III sowie mit der Quarz-Coesit-Gleichgewichtskurve durchgeführt (zur Diskussion der Fehler der Temperatur- und Druckmessungen s. l. c.⁵). Die Hochdruckexperimente ergaben für die Bildung von α -Li₆UO₆ aus Li₂O und Li₄UO₅ einen

positiven dP/dT-Wert, während für die Umwandlung von α -Li₆UO₆ in β -Li₆UO₆ ein negativer dP/dT-Wert ermittelt wurde. Oberhalb von ca. 13 Kb und 620 °C ist α -Li₆UO₆ instabil (Abb. 1), während β -Li₆UO₆ auch noch bei höheren Drücken existiert. Die Bildung von β -Li₆UO₆ aus Li₂O und Li₄UO₅ ist nahezu druckunabhängig bei ca. 620 °C. Aus der Differenz der Molvolumina ΔV (Tab. I) und den ermittelten (dP/dT)-Werten läßt sich für die drei Reaktionsgleichungen die folgende Beziehung für die Entropieänderungen ΔS aufstellen, die näherungsweise erfüllt wird.

- (1) $\text{Li}_2\text{O} + \text{Li}_4\text{UO}_5 \rightleftharpoons \alpha\text{-Li}_6\text{UO}_6$
 $\Delta S_1 = (\text{dP/dT})_1 \Delta V_1$
- (2) $\alpha\text{-Li}_6\text{UO}_6 \rightleftharpoons \beta\text{-Li}_6\text{UO}_6$
 $\Delta S_2 = (\text{dP/dT})_2 \Delta V_2$
- (3) $\text{Li}_2\text{O} + \text{Li}_4\text{UO}_5 \rightleftharpoons \beta\text{-Li}_6\text{UO}_6$
 $\Delta S_3 = (\text{dP/dT})_3 \Delta V_3$
 $\Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta S_3$

Oberhalb von ca. 30 Kb wurde β -Li₆UO₆ zu Li₇UO₆ mit fünfwertigem Uran reduziert, was wahrscheinlich auf die reduzierende Atmosphäre in dem die Probe umgebenden Pyrophyllit mit Graphitmantel zurückzuführen sein dürfte. Das Phasendiagramm läßt den Schluß zu, daß die Struktur des β -Li₆UO₆ ähnlich wie die meisten Lithiumhexaoxometallate eine annähernd dichteste Sauerstoffpackung aufweist. Die ebenso bei hohem Druck stabilen Komponenten des Zweiphasengebietes Li₂O und Li₄UO₅ haben beide Kristallstrukturen mit kubisch dichtesten Sauerstoffpackungen: Li₂O kristallisiert in der Antifluoritstruktur und Li₄UO₅ hat eine verzerrte NaCl-Struktur mit eckenverknüpften UO₆-Oktaederketten^{7,8}. Das Molvolumen von Li₂O und Li₄UO₅ ist wesentlich kleiner als das Molvolumen von α -Li₆UO₆.

Zur Kristallstruktur des β -Li₆UO₆

β -Li₆UO₆ ist nicht isotyp zu den anderen bisher bekannten Hexaoxometallaten⁹. Das Röntgenpulverdiagramm (Tab. II) ließ sich triklin mit den in Tab. I angegebenen Gitterkonstanten indizieren. Der Vergleich mit den anderen Hexaoxometallaten zeigt, daß die Elementarzelle nur eine Formeleinheit Li₆UO₆ beinhaltet. Gegenüber der α -Modifikation ist das Volumen um 15,9% kleiner. Das molare Gemisch von Li₂O und Li₄UO₅ hat ein etwas größeres Volumen (Tab. I).

Die Reflexintensitäten von β -Li₆UO₆ wurden mit

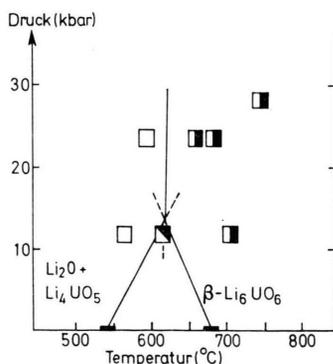


Abb. 1. p/T-Phasendiagramm für das binäre System Li₂O-Li₄UO₅. Ausgangsmaterial waren Einzelphasen oder Mischungen aus diesen. Symbole geben die Richtung der Reaktion an: □ Zunahme von Li₄UO₅; ■ Zunahme von β -Li₆UO₆; ▣ geringfügige Zunahme von α -Li₆UO₆, alle übrigen Phasen bleiben unverändert.

Tab. II. Röntgenpulverdiagramm von β -Li₆UO₆ (CuK _{α} -Strahlung) bis $\theta_{Cu} = 27^\circ$.

<i>h k l</i>	10 ⁴ /d ² _{ber.}	10/d ² _{beob.}	<i>I/I</i> ₀ beob.	<i>h k l</i>	10 ⁴ /d ² _{ber.}	10 ⁴ /d ² _{beob.}	<i>I/I</i> ₀ beob.
0 1 0	398	399	72	2 1 0	2318		
1 0 0	501			2 2 $\bar{2}$	2338		
0 0 1	502	499	100	0 $\bar{2}$ 2	2358	2361	33
$\bar{1}$ 0 1	540	539	34	$\bar{2}$ 1 1	2373		
1 1 $\bar{1}$	585			2 2 $\bar{1}$	2381		
0 $\bar{1}$ 1	589	587	67	$\bar{2}$ 1 0	2487		
1 1 0	857	860	17	1 $\bar{2}$ 1	2522	2515	8
$\bar{1}$ 1 0	942	941	30	$\bar{1}$ 1 2	2647	2650	5
0 1 1	1212	1215	15	0 2 1	2719	2717	5
$\bar{1}$ 1 1	1292	1291	10	$\bar{1}$ 2 1	2841	2843	4
1 1 $\bar{2}$	1317	1315	13	0 1 2	3031		
1 2 $\bar{1}$	1426			1 1 $\bar{3}$	3054	3056	8
1 0 1	1467	1468	20	1 3 1	3065		
0 $\bar{2}$ 1	1473			2 1 $\bar{3}$	3123		
$\bar{2}$ 0 1	1579			0 $\bar{3}$ 1	3154	3159	9
2 1 $\bar{1}$	1582			1 3 $\bar{2}$	3174		
$\bar{1}$ 0 2	1583	1581	28	1 $\bar{1}$ 2	3256		
0 2 0	1594			$\bar{2}$ 1 2	3265		
1 $\bar{1}$ 1	1596			1 2 $\bar{3}$	3272	3282	15
0 $\bar{1}$ 2	1785	1790	5	2 2 $\bar{3}$	3300		
1 2 $\bar{2}$	1847			3 1 $\bar{2}$	3385	3381	8
2 1 $\bar{2}$	1850	1846	9	2 2 0	3429		
2 0 0	2004			2 0 1	3434	3432	11
0 0 2	2010	2009	24	1 0 2	3438		
1 2 0	2010						
1 1 1	2135						
$\bar{2}$ 0 2	2159	2154	36				
$\bar{1}$ 2 0	2179						

einem Pulverdiffraktometer mit Schrittschaltwerk gemessen, wobei 15 nicht überlagerte und 17 überlagerte Reflexe für die Strukturfaktorrechnung zur Bestimmung der Atomlagen erhalten wurden. Eine Strukturfaktorrechnung allein unter Berücksichtigung der schweren Uranatome auf 000 erbrachte bereits einen *R*-Wert von 0,09 für die nicht überlagerten Reflexe. Für die Sauerstoffatome und Lithiumatome kommen jeweils 6 einzählige Lagen *xyz* der Raumgruppe P1 oder jeweils 3 zweizählige Lagen *xyz* der Raumgruppe P $\bar{1}$ in Betracht. Eine weitergehende Strukturbestimmung war wegen der Vielzahl der freien Parameter aus den Intensitätswerten des Pulverdiagramms allein nicht möglich. Aus einem Vergleich mit den Strukturen anderer Lithiumhexaoxometallate kann jedoch ein Strukturvorschlag als wahrscheinlich angenommen werden. Bei den 35 bisher untersuchten Lithiumhexaoxometallaten⁹ mit Ausnahme von α -Li₆UO₆ und α -Li₆TeO₆ bilden die relativ voluminösen Sauerstoffatome annähernd dichteste Kugelpackungen. Es lag daher die Vermutung nahe, die auch durch die Hochdruckversuche bestärkt wurde, daß auch im β -Li₆UO₆ eine annähernd dichteste Sauerstoffpackung vorliegt. Bei Lithiumhexaoxometallaten

mit hohem Lithiumgehalt (Li₈SnO₆- und Li₇SbO₆-Struktur) wurden rhomboedrische Strukturen mit annähernd hexagonal dichtesten Sauerstoffpackungen gefunden. Lithiumoxometallate mit kleinerem Lithiumgehalt (Li₅ReO₆-, β -Li₆ReO₆- und Li₆WO₆-Struktur) haben dagegen eine annähernd kubisch dichteste Sauerstoffpackung mit hexagonaler oder orthorhombischer Elementarzelle. Bei einem Vergleich der rhomboedrischen bzw. pseudotriklinen Zellen mit einer Formeleinheit Lithiumhexaoxometallat (Tab. I) liegt die Vermutung nahe, daß β -Li₆UO₆ ebenso wie β -Li₆TeO₆ und Li₆WO₆ eine annähernd kubisch dichteste Sauerstoffpackung bildet. Die Sauerstoffatome sollten hierbei näherungsweise folgende Atomlagen der Raumgruppe P $\bar{1}$ einnehmen.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
O _I	0	1/4	3/4
O _{II}	1/3	1/4	5/12
O _{III}	2/3	1/4	1/12

Die Lithiumatome sind wahrscheinlich in den Tetraeder- und Oktaederlücken der Sauerstoffpackung angeordnet. Ähnlich wie Li₆WO₆ und β -Li₆TeO₆ kann auch die β -Li₆UO₆-Struktur als Überstruktur des NaCl-Gitters dargestellt werden

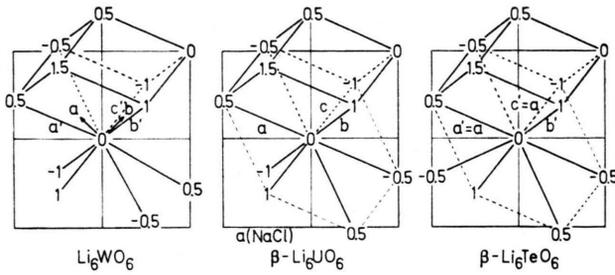


Abb. 2. Lage der 8 nächsten XO_6 -Oktaeder in Li_6WO_6 , β - Li_6UO_6 und β - Li_6TeO_6 mit den Translationen $a/2 a/2$ der NaCl-Überstrukturen.

(Abb. 2). Durch die Translation $a/2 a/2$ (a = Gitterkonstante des NaCl-Gitters) werden jeweils 8 nächste XO_6 -Oktaeder erreicht. Im β - Li_6TeO_6 und β - Li_6UO_6 liegen hiervon 6 X-Atome in einer hexagonalen bzw. pseudohexagonalen Schicht und die Strukturen unterscheiden sich nur hinsichtlich der Anordnung benachbarter Schichten.

Ein Vergleich der IR-Spektren (Tab. III) zeigt

Tab. III. IR-Spektren von α, β - Li_6TeO_6 und α, β - Li_6UO_6 im Bereich von 300 – 1000 cm^{-1} (KBr-Tabletten-Technik).

	$\nu_3(\text{F}_{1u})$	$\nu(\text{LiO})$ [cm^{-1}]	$\nu_4(\text{F}_{1u})$	f [mdyn/Å]
α - Li_6TeO_6	640	470		3,16
α - Li_6UO_6	570	470		2,63
β - Li_6TeO_6	685	470	420	3,62
β - Li_6UO_6	675, 630	470	415	3,69; 3,21

ebenso die Ähnlichkeit zwischen α - Li_6UO_6 und α - Li_6TeO_6 sowie zwischen β - Li_6UO_6 und β - Li_6TeO_6 . Die LiO-Schwingungen liegen jeweils bei 470 cm^{-1} und sind bei beiden α -Modifikationen den $\nu_4(\text{F}_{1u})$ -Schwingungen überlagert. In den β -Modifikationen liegen die $\nu_4(\text{F}_{1u})$ -Schwingungen bei 420 bzw. 415 cm^{-1} . Deutlich unterscheiden sich jedoch die $\nu_3(\text{F}_{1u})$ -Schwingungen aufgrund der unterschiedlichen Massen von Te und U sowie der unterschiedlichen Bindungsstärke. Im IR-Spektrum von β - Li_6UO_6 ist neben einer starken Bande bei 630 cm^{-1} noch eine schwächere Bande bei 675 cm^{-1} , die auf eine schwache Uranylbindung hinweist. Da die β - Li_6UO_6 -Struktur mit keinem anderen Hexaoxometallat isotyp ist, kann vermutet werden, daß die gegenüber β - Li_6TeO_6 trikline Verzerrung auf die Uranylbindungen zurückzuführen ist. Bei starken Uran-Sauerstoffbindungen werden fast immer die Sauerstoffatome unterschiedlich stark gebunden. α - Li_6UO_6 ist eine der wenigen Verbindungen, in der die oktaedrisch koordinierten Sauerstoffatome gleichmäßig mit schwachen U–O-Bindungen gebunden werden. Die nach einem modifizierten Zweimassenmodell¹⁰ berechneten Kraftkonstanten zeigen, daß die U–O-Bindungen in β - Li_6UO_6 wesentlich stärker sind als in α - Li_6UO_6 . Die dem Uran benachbarten sechswertigen Actinid-Elemente Np, Pu und Am bilden Verbindungen mit β - Li_6ReO_6 -Struktur^{9, 11}, wobei das Molvolumen infolge der Actinidenkontraktion abnimmt. Auch in der Reihe Li_7PaO_6 , β - Li_6UO_6 , Li_5NpO_6 ¹² lassen sich die Volumina sinnvoll vergleichen (Tab. I).

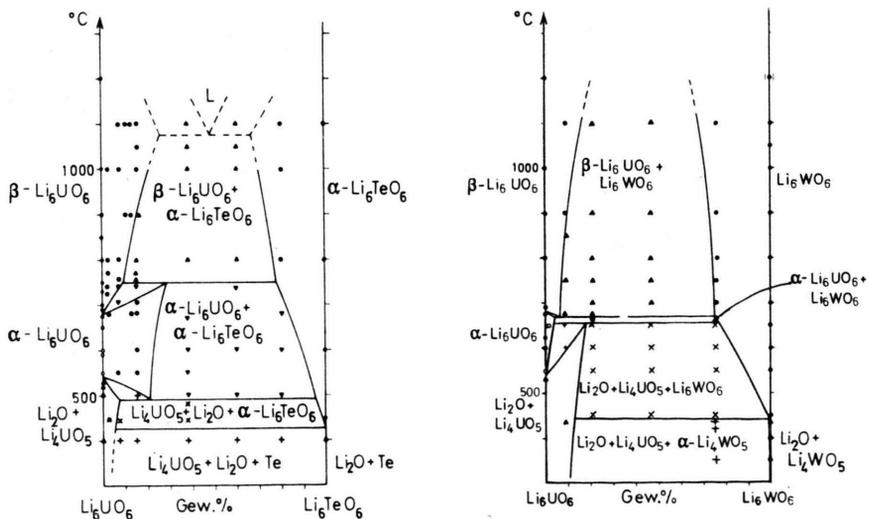


Abb. 3. Phasenbeziehungen im System Li_6UO_6 – Li_6TeO_6 und Li_6UO_6 – Li_6WO_6 .

**Phasenumwandlungen im System
 Li_6UO_6 - Li_6TeO_6 und Li_6UO_6 - Li_6WO_6**

Einen weiteren Hinweis über die strukturelle Verwandtschaft der verschiedenen Li_6XO_6 -Strukturen erhält man auch aus einem Vergleich der pseudobinären Phasendiagramme Li_6UO_6 - Li_6WO_6 und Li_6UO_6 - Li_6TeO_6 (Abb. 3). Präparationstechnik und Analysemethoden für das System Li_6UO_6 - Li_6TeO_6 waren ähnlich wie für das System Li_6UO_6 - Li_6WO_6 ¹. Wegen der Zersetzung von Li_6UO_6 bei höheren Temperaturen unter Verflüchtigung von Li_2O konnte das System hier nur unvollständig unter-

sucht werden. Die enge strukturelle Beziehung zwischen α - Li_6UO_6 und α - Li_6TeO_6 zeigt sich insbesondere in dem relativ großen Stabilitätsbereich der α - Li_6UO_6 -Struktur mit Li_6TeO_6 als Mischkristall im Vergleich zu dem kleineren Bereich im System Li_6UO_6 - Li_6WO_6 . Li_6WO_6 , Li_6UO_6 und Li_6TeO_6 sind jeweils nur bei höheren Temperaturen stabil und zersetzen sich bei 440 °C (Li_6WO_6), 540 °C (Li_6UO_6) und 425 °C (Li_6TeO_6) zu den basenärmeren Verbindungen. Li_6TeO_6 zerfällt wahrscheinlich direkt zu elementarem Tellur und Li_2O bei 1 atm Sauerstoffpartialdruck.

¹ J. HAUCK, J. Inorg. Nucl. Chem. **36**, 2291 [1974].

² J. HAUCK, Z. Naturforsch. **28b**, 215 [1973].

³ J. HAUCK, Z. Naturforsch. **25b**, 749 [1970] bzw. **24b**, 647 [1969].

⁴ J. HAUCK und A. HIRSCHBERG, Z. Naturforsch. **24b**, 1656 [1969].

⁵ A. HIRSCHBERG, M. ROSENHAUER, A. LAMPRECHT und K. v. GEHLEN, Neues Jb. für Mineralogie, Mh. **1969**, 454.

⁶ J. HAUCK, Z. Naturforsch. **24b**, 251 [1969].

⁷ L. M. KOVBA, J. Struct. Chem. **3**, 146 [1962].

⁸ M. HOEKSTRA und S. SIEGEL, J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 693 [1964].

⁹ J. HAUCK, Z. Naturforsch. **24b**, 1067 [1969].

¹⁰ J. HAUCK und A. FADINI, Z. Naturforsch. **25b**, 422 [1970].

¹¹ C. KELLER, K. H. WALTER und L. KOCH, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 1205 [1965].

¹² C. KELLER und H. SEIFFERT, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **5**, 51 [1969].