

Über eine Hochdruckmodifikation des Li_6TeO_6

JÜRGEN HAUCK und ACHIM HIRSCHBERG

Institut für anorganische Chemie bzw. Institut für Petrologie
der Universität Frankfurt-Main

(Z. Naturforsch. **24 b**, 1656 [1969]; eingegangen am 30. September 1969)

Bei der Beschreibung der Kristallstruktur des Li_6TeO_6 ¹ war darauf hingewiesen worden, daß in der annähernd kubisch dichtesten Sauerstoffpackung jeder siebente Platz unbesetzt ist, so daß eine Formeleinheit Li_6TeO_6 ein Volumen von $126,0 \text{ \AA}^3$ einnimmt, während im vergleichbaren $\beta\text{-Li}_6\text{ReO}_6$ ², das ebenfalls eine kubisch dichteste Sauerstoffpackung jedoch ohne Leerstellen hat, das Volumen pro Formeleinheit nur $103,4 \text{ \AA}^3$ beträgt. Daher war es naheliegend zu überprüfen, ob bei höherem Druck eine zweite Modifikation des Li_6TeO_6 gebildet wird.

Die Hochdruckexperimente wurden in einer „belt“-Apparatur³ bei 700°C durchgeführt. Diese Temperatur erschien sinnvoll, da einerseits in einer früheren Arbeit² festgestellt wurde, daß sich die Kationen im vergleichbaren $\beta\text{-Li}_6\text{ReO}_6$ bereits bei 600°C genügend bewegen können, zum anderen zersetzt sich Li_6TeO_6 in einer Stickstoffatmosphäre erst oberhalb 1300°C ⁴. Temperaturen in der Hochdruckzelle wurden mit Ni/NiCr-Thermoelementen auf $\pm 10^\circ\text{C}$ genau gemessen. Der Druckeinfluß auf die Thermospannung wurde nicht korrigiert. (Zur Diskussion der Fehler der Temperatur- und Druckmessungen unter hohen Drucken s. l. c.⁵.) Die Druckeichung wurde mit Hilfe der polymorphen Umwandlungen Bi I–II, Bi II–III und Tl II–III sowie mit der Quarz-Coesit-Gleichgewichtskurve (unkorrigierte Daten von l. c.⁶ bzw. ⁷) bei 900°C

durchgeführt. Eine Vorversuchsserie zeigte, daß der Gleichgewichtsdruck der Bi I–II-Umwandlung auf $\pm 5\%$ genau reproduzierbar war.

In einem Versuch bei 700°C und 24 kb wurde eine neue Phase, $\beta\text{-Li}_6\text{TeO}_6$, dargestellt. Bei 700°C und 20,5 kb wandelte sich $\alpha\text{-Li}_6\text{TeO}_6$ nicht um, während $\beta\text{-Li}_6\text{TeO}_6$ in die Niederdruckphase $\alpha\text{-Li}_6\text{TeO}_6$ überging. Bei 700°C und 22 kb koexistierten beide Modifikationen. Der Gleichgewichtsdruck der Reaktion $\alpha\text{-Li}_6\text{TeO}_6 \rightleftharpoons \beta\text{-Li}_6\text{TeO}_6$ bei 700°C ist daher 22 kb.

Das Röntgendiagramm der Hochdruckphase zeigt etwa 20 verbreiterte Reflexe, die darauf hinweisen, daß $\beta\text{-Li}_6\text{TeO}_6$ isotyp zu $\beta\text{-Li}_6\text{ReO}_6$ ist. Die Indizierung der Diffraktometeraufnahme ergab die Gitterkonstanten $a = 5,15$, $c = 14,45 \text{ \AA}$ der hexagonalen Zelle, so daß das Volumen pro Formeleinheit nur noch $110,6 \text{ \AA}^3$ beträgt. Damit kann $\beta\text{-Li}_6\text{TeO}_6$ auch mit Li_5JO_6 verglichen werden, da die Gitter von Li_5JO_6 und $\beta\text{-Li}_6\text{ReO}_6$ bzw. $\beta\text{-Li}_6\text{TeO}_6$ bis auf die Anordnung der Lithiumatome ähnlich sind². Eine auffallende Ähnlichkeit zwischen beiden Verbindungen ergibt sich auch aus den IR-Spektren.

	$\nu(\text{XO})$	$\delta(\text{XO})$ [cm^{-1}]	$\nu(\text{LiO})$
Li_5JO_6	700	430	475
$\beta\text{-Li}_6\text{TeO}_6$	685	420	470
$\alpha\text{-Li}_6\text{TeO}_6$	640		470

Somit dürfte die TeO-Bindung in der Hochdruckmodifikation stärker sein als in der α -Modifikation, dagegen etwas schwächer als die JO-Bindung (vgl. l. c.⁸).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für Mittel und Geräte.

¹ J. HAUCK, Z. Naturforsch. **24 b**, 647 [1969].

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

³ H. T. HALL, Rev. Sci. Instr. **31**, 125 [1960].

⁴ V. SCHNEIDER, Dissertation, Karlsruhe 1959.

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

⁶ F. R. BOYD u. J. L. ENGLAND, J. geophys. Res. **65**, 749 [1960].

⁷ F. R. BOYD, P. M. BELL, J. L. ENGLAND u. M. C. GILBERT, Carnegie Inst. Washington Yearbook **65**, 410 [1966].

⁸ J. HAUCK, Z. Naturforsch. **24 b**, 645 [1969].