

Das Kristallgitter der Tellursäure TeO_6H_6 .

Von

B. Goßner und O. Kraus in München.

1. Kubische Modifikation.

Bezüglich der Struktur der oktaedrischen Kristalle von Tellursäure liegt schon eine Mitteilung von L. M. Kirkpatrick und L. Pauling¹⁾ vor. Aus dem Ergebnis der Untersuchung, das man wohl nicht als endgültig sicher gestellt ansehen darf, möge hier die Angabe, daß die Kantenlänge des Elementarwürfels $a = 15,48 \text{ \AA}$ sei, zur Kenntnis gebracht werden.

Die Untersuchung über das Gitter ist dadurch erschwert, daß man nur Kristalle mit sehr kleinen Dimensionen darzustellen vermag. Für die Herstellung von Drehspektrogrammen standen uns Kriställchen mit einer Dicke von 0,2 mm zur Verfügung. Für ein Pulverdiagramm muß man sorgfältigst die winzigen Kriställchen auslesen, da die Gefahr einer Beimengung der monoklinen Modifikation besteht.

Trotz der Kleinheit der Kristalle gelang die Herstellung von zwei guten Drehspektrogrammen, welche es gestatten, auf dem unmittelbaren Wege der Messung von Schichtlinienabständen in zweierlei Weise zur Kenntnis der Kante a des Elementarwürfels zu gelangen.

Die erste Aufnahme, mit $[001]$ als Drehungsachse und einer Aufstellung des Oktaeders, bei welcher (110) als Grundfläche bei der Schwenkung wirkte, ergab aus Schichtlinienabständen $a = 7,79 \text{ \AA}$ und enthielt die Reflexe 220, 420, 620, 820; 111 (st), 311 (m), 331 (st), 531 (m), 731 (st); 222 (m), 422 (m), 622 (m).

Das zweite Drehspektrogramm, mit $[110]$ als Drehungsachse und (111) als Grundfläche, brachte den Parameter $P_{[110]} = 5,56 \text{ \AA}$ aus Schichtlinienabständen. Es berechnet sich $a = 7,86 \text{ \AA} = 5,56 \times \sqrt{2}$. Der gleiche Film liefert $a = 7,84 \text{ \AA}$ aus den Reflexionen 111, 222, 333 auf der Nullschichtlinie.

Der Umstand, daß der benutzte Kristall sehr klein ist, hat zur Folge, daß die Einstichpunkte auch bei langer Bestrahlung klein bleiben und

1) Z. Krist. (A) **63**, 502. 1926.

nur geringe Intensität haben. Aber es besteht keine Veranlassung zur Annahme, daß auf beiden Filmen ein Teil der Schichtlinien auf diese Weise der Beobachtung sich entziehen sollte, und der Wert für die Würfelkante, der aus zwei sich kontrollierenden Bestimmungen abgeleitet ist, darf als der Wirklichkeit entsprechend gelten.

In dem Werte $a = 7,83 \text{ \AA}$

möge endgültig die Kantenlänge des Elementarwürfels gekennzeichnet sein. Er ist aus den Reflexionen 111 (st), 200 (st), 220, 311 (st), 222, 400, 331 (m), 420 (st), 422 (st), 333 (st), 531, 600 eines Pulverdiagrammes abgeleitet.

Die Bestimmung der Dichte ist angesichts der Kleinheit der Kristalle erschwert; sie wird auch durch die Möglichkeit einer Verwechslung mit der monoklinen Modifikation unsicher. Es standen auch etwas größere Kristalle von oktaedrischer Form zur Verfügung; sie haben sich aber als ein unregelmäßiges Aggregat monokliner Teilchen erwiesen. An solchen Kristallen hat offenbar der eine von uns früher¹⁾ die Dichte fälschlich zu 3,053 bestimmt. Der Elementarkörper enthält nun ohne Zweifel vier Moleküle. Dann berechnet sich die Dichte zu $s = 3,17$.

Aus den mitgeteilten Reflexionen ergibt sich eindeutig die Zuordnung zur Translationsgruppe I'_r und zur Raumgruppe O_h^3 . Es kann noch hinzugefügt werden, daß die Prüfung auf Piezoelektrizität ein der Zugehörigkeit zur hexakisoktaedrischen Klasse entsprechendes Ergebnis hatte.

Die Möglichkeit, daß in den Drehspektrogrammen Reflexe angesichts der Kleinheit der Kristalle sich nicht bemerkbar machen könnten, soll auch hier erwähnt werden. Aber die richtige Bestimmung der Raumgruppe erscheint weiterhin dadurch gesichert, daß wir zu einer den bisherigen Erfahrungen durchaus entsprechenden und zugleich einfachen Anordnung der Atome gelangen.

Für die vier Te -Atome stehen zweierlei vierzählige Punktlagen zur Verfügung. Beide ergeben die gleiche Gesamtgruppierung. Die Te -Atome mögen also in die Symmetriezentren $[000]$, $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$, $[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]$, $[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ fallen.

Für die 24 Hydroxylradikale ist zentrische Symmetrie nicht zu vermuten. Sie kommen somit nicht in die entsprechende Gruppe von Symmetriezentren. Die Lage ihrer Schwerpunkte bestimmt sich dann

1) Z. Krist. 38, 499. 1903.

auf den vierzähligen Drehungsachsen mit den Koordinaten $[u, 0, 0]$ usw. Die Schwerpunkte von sechs O -Atomen liegen wie die Ecken eines Oktaeders, in dessen Mitte ein Telluratom liegt. Die größtmögliche Kantenlänge k_0 eines solchen Oktaeders bestimmt sich dann, wenn die vier Atome, die entlang einer Richtung $[110]$ liegen, sich berühren. Es wird k_0 (in Å) $= \frac{1}{4}a\sqrt{2} = 2,77$. Bei den vielen bekannten Fällen der oktaedrischen Gruppierung von Sauerstoffionen um ein positives Metallion liegt ein ähnlicher Wert der Oktaederkante vor. Man darf daraus schließen, daß die Gruppen TeO_6H_6 , aus denen der Kristall aufgebaut erscheint ihrerseits aus Te^{6+} , O^{2-} - und H^{1+} -Ionen sich zusammensetzen.

Es errechnet sich weiterhin $u = 1,96 \text{ Å}$ ($\sim \frac{1}{4}a$) und der Ionenradius $Te^{6+} = 0,58 \text{ Å}^1$, wenn $\frac{1}{8}a\sqrt{2} = 4,38 \text{ Å}$ als Radius der Hydroxylgruppe angesehen wird. Die Werte ergeben sich in Anwendung der bekannten Vorstellungen über Atomgrößen. Die kleinen Reflexpunkte auf den Drehspektrogrammen werden eine genauere Kennzeichnung der Intensitäten mit dem Ziele einer Nachprüfung des Ergebnisses nicht möglich machen.

Die Werte für u und Te^{6+} sind die größtmöglichen und ergeben sich für den Fall der Berührung der OH -Radikale, die längs einer Richtung $[110]$ angeordnet sind. Liegt eine Berührung solcher Art nicht vor, dann sind die beiden Werte etwas, aber mit Rücksicht auf die festgelegten Dimensionen des Oktaeders nicht wesentlich kleiner.

Das Gitter hat Ähnlichkeit mit jenem der kubischen Form von Ammoniumhexafluorosilikat $SiF_6(NH_4)_2$. Es sind einerseits die Si^{4+} - und Te^{6+} -Ionen, andererseits die F^{1-} - und die $(OH)^{1-}$ -Ionen in gleicher Weise angeordnet. Durch den Eintritt des NH_4 -Radikales vergrößern sich die Kanten des Elementarwürfels um 7% auf die Länge $a = 8,38 \text{ Å}$.

2. Monokline Modifikation.

Von dieser Form stehen zwar hinreichend große Kristalle zur Verfügung; sie bereitet aber in anderer Hinsicht Schwierigkeiten bei der Untersuchung. Die Kristalle zeigen, entsprechend ihrem stark pseudo-trigonalen Charakter, einen verwickelten Aufbau aus Zwillingslamellen, so daß man Flächen und Kanten nur schwer zu identifizieren vermag.

Die Drehspektrogramme für die beiden Flächen der Zone der c -Achse, (010) und (110) , sind einander ganz ähnlich, lassen sich aber in den Netz-

1) In einer von L. Pauling (J. Am. chem. Soc. 49, 765. 1927) mitgeteilten Tabelle findet man den Wert $Te^{6+} = 0,56 \text{ Å}$.

ebenenabständen $4,65 \text{ \AA}$ bzw. $4,77 \text{ \AA}$ deutlich unterscheiden. Ersterer Wert kommt den Ebenen (010) zu, mit Rücksicht auf die Lage gegenüber der mit großer Bestimmtheit erkennbaren a -Achse und mit Rücksicht auf die Kontrolle, die sich ergibt, wenn man $d_{(110)}$ aus den schließlich ermittelten Parametern a und b berechnet.

Aus Schichtlinienabständen ergibt sich $b = 9,28 \text{ \AA}$, ferner $a = 5,67 \text{ \AA}$.

Die Gitterkonstanten bestimmen sich dann endgültig zu

$$a = 5,70 \text{ \AA}, \quad b = 9,30 \text{ \AA}, \quad c = 9,74 \text{ \AA}, \quad \text{mit } \beta = 104^\circ 30'.$$

Die beiden ersten Parameter sind aus den Reflexen 200, 400 bzw. 020, 040, 060, 080 abgeleitet. c ist nur aus Schichtlinienabständen bestimmt. Dazu sei bemerkt, daß die Schichtlinien mit den ungeraden Nummern nur mit wenigen Punkten von geringer Intensität besetzt sind.

Eine Kontrolle ergibt sich in zwei Bestimmungen, nämlich in $P_{[10\bar{1}]} = 12,45 \text{ \AA}$ ber., bzw. $12,44 \text{ \AA}$ beob. und in $d_{(110)} = 4,75 \text{ \AA}$ ber., bzw. $4,77 \text{ \AA}$ beob.

Es wird $a : b : c = 0,613 : 1 : 1,047$. Das früher aus der goniometrischen Messung abgeleitete Achsenverhältnis ist jetzt auf die Form $a : b : c = 0,6104 : 1 : 1,0412$, $\beta = 104^\circ 30'$ zu bringen. Die Formen werden $\{010\}$, $\{110\}$, $\{012\}$ und $\{102\}$. Die Kristalle geben keinen piezoelektrischen Effekt, gehören also der prismatischen Klasse an.

Der Elementarkörper enthält vier Moleküle (ber. 4,02 mit der Dichte $s = 3,071$).

Die für die Bestimmung der Raumgruppe geforderte Indizierung der Reflexe ist angesichts der lamellaren Zwillingsverwachsung sehr erschwert; es können bei Anwendung des Schwenkverfahrens Kristalle in drei verschiedenen, aber nicht bestimmt feststellbaren Stellungen zur Reflexion kommen. Dies gilt vor allem für die an sich sehr guten Dreh-spektrogramme mit $[001]$ als Drehungsachse. Es gelang nicht, zu den zahlreichen Reflexpunkten auf den Schichtlinien mit geraden Nummern die Indizes zu finden, und so stehen uns insbesondere nur wenige Reflexe von der Form $(h0l)$ zur Verfügung.

Mit Rücksicht auf die für $P_{[10\bar{1}]}$ gefundene Länge liegt zunächst eine Zentrierung von (010) nicht vor. (010) reflektiert nur in den geraden Ordnungen, womit C_{2h}^1 als Raumgruppe nicht in Betracht kommt. Wir möchten dann als sicher erkannt die Reflexionen ansehen: 410, 310, 220, 420, 330, 130, 150, 170; 016, 024, 032, 034, 036, 132, 224. Die Reihe enthält die Gesetze, welche den Ausschluß anderer Zentrierungen fordern. Es ist der Fall der einfachen Translationsgruppe I_m gegeben und es gehören die Kristalle der Raumgruppe C_{2h}^5 an. Es reflektiert dann (100)

nur in den geraden Ordnungen. Den Gleitspiegelungsebenen kommt also die Gleitkomponente $\frac{a}{2}$ oder $\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$ zu. Die Entscheidung zwischen den beiden Fällen verhindert der Mangel weiterer Reflexe von der Form $(h0l)$.

Es bestehen aber offenbar engere Beziehungen zwischen dem Gitter der kubischen und jenem der monoklinen Modifikation, so daß sich für letztere Hinweise auf die Verteilung der TeO_6H_6 -Moleküle ergeben. Die Netzebenen parallel (111) der kubischen Form sind von zweierlei Art, einerseits mit Te -Atomen, andererseits mit O -Atomen besetzt je im Verhältnis 1 : 3; zu beiden Seiten einer Netzebene der ersten Art liegt je eine mit O -Atomen besetzte Ebene. Die Dicke einer so sich zusammensetzenden Schicht ist $4,52 \text{ \AA} = \frac{1}{3} a | 3$. Die einfachsten Parameter innerhalb einer solchen Netzebene sind $5,54 \text{ \AA} = \frac{1}{2} a | \sqrt{2}$, bzw. $9,59 \text{ \AA} = \frac{1}{2} a | \sqrt{6}$ in der Richtung senkrecht zum ersten Parameter. Die beiden Abstände findet man bei den Kristallen der zweiten Modifikation in $a = 5,71 \text{ \AA}$ und in $b = 9,31 \text{ \AA}$ wieder. Die Netzebenen parallel (001) sind also vergleichbar mit den Netzebenen parallel (111) der kubischen Kristalle. Es ist dann weiter $c = 2 \times 4,87 \text{ \AA}$, ähnlich der zweifachen Dicke der Schichten parallel (111) bei der ersten Form, oder es ist auch $[001] (\text{mon.}) : [111] (\text{kub.}) = (2 \times 4,87) : (3 \times 4,52) \sim 2 : 3$ oder auch $d_{(001)} (\text{mon.}) : [111] (\text{kub.}) = (2 \times 4,71) : (3 \times 4,52)$.

Wir dürfen aus diesen Beziehungen wohl schließen, daß die aus drei Netzebenen — $3OH + 1Te + 3OH$ — sich zusammensetzende Schicht parallel (111) der kubischen Kristalle bei der monoklinen Modifikation mit etwas geänderten Dimensionen sich wiederfindet. Bei der letzteren wiederholen sich dann zwei solche Schichten mit einer Dicke von $4,71 \text{ \AA}$ parallel (001) längs der c -Achse, während bei den kubischen Kristallen drei solche Schichten parallel (111), je die Strecke von $4,52 \text{ \AA}$ beanspruchend, unter Erzeugung einer dichtesten Packung der TeO_6H_6 -Gruppen aufeinander folgen.

Eine der so erkannten strukturellen Beziehung zwischen den beiden Kristallarten entsprechende Anordnung der Atome ergibt sich, wenn man die Kristalle der Raumgruppe C_{2h}^5 mit der Gleitkomponente $\frac{a}{2}$ zuordnet und die Telluratome in die Symmetriezentren $[000]$ und $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$ bzw. $[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]$ und $[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ legt. Die genauere Lage der OH -Radikale ergibt sich auf diese Weise nicht. Sie können aber so verteilt werden, daß ihre Schwerpunkte die Ecken von oktaedrischen Körpern bilden, denen nur noch zentrische Symmetrie zukommt. Der Kristall erscheint dann aus

zwei Schichten parallel (001) aufgebaut, die in ihren Dimensionen den in der Dreizahl sich wiederholenden Schichten parallel (111) der kubischen Form ähnlich sind. Die beiden oktaederähnlichen Körper der ersten Schicht mit den Schwerpunkten in $(001)_0$, ebenso jene der zweiten Schicht mit den Schwerpunkten in $(001)_{\frac{1}{2}}$, gehen durch Gleitspiegelung ineinander über. Die zweite Schicht erscheint gegenüber der ersten in der Richtung [100] um den Betrag $\frac{a}{2}$ oder auch in der Richtung [010] um den Betrag $\frac{b}{2}$ verschoben. Eine solche Verschiebung in der Richtung [010] um den Betrag $\frac{b}{3}$ und die Auflegung einer dritten Schicht, mit nochmaliger gleicher Verschiebung, würde in Verbindung mit der zugehörigen Neigungsänderung der Richtungen [001] und [100] zur Anordnung nach dem flächenzentrierten Würfel führen, wie sie der kubischen Modifikation zukommt.

Zusammenfassung.

Die eine Modifikation der Tellursäure ist der Raumgruppe O_h^5 , mit $a = 7,83 \text{ \AA}$, zuzuordnen. Der Elementarwürfel enthält vier Baugruppen TeO_6H_6 , mit dem Abstand $Te - O \sim 1,96 \text{ \AA}$.

Die zweite Modifikation gehört sehr wahrscheinlich der Raumgruppe C_{2h}^5 mit einer Gleitkomponente $\frac{a}{2}$ an; der Elementarkörper mit den Konstanten $a = 5,54 \text{ \AA}$, $b = 9,30 \text{ \AA}$, $c = 9,74 \text{ \AA}$ und $\beta = 104^\circ 30'$ enthält vier Moleküle. Bei der kubischen Form bilden drei von O - bzw. Te - bzw. O -Atomen besetzte Netzebenen eine Schicht, die ihrerseits dreifach innerhalb des Identitätsabstandes in der Richtung [111] auftritt. Im Verhältnis $d_{(001)} : a \sim 2 : 3$ und in der Ähnlichkeit innerhalb der zugehörigen Netzebenen ist angedeutet, daß bei der monoklinen Form eine ähnlich gebaute Schicht parallel (001) innerhalb des Abstandes c zweimal vorhanden ist.

Für die vorliegende Untersuchung standen Mittel der Münchener Universitätsgesellschaft zur Verfügung, wofür auch an dieser Stelle der besondere Dank zum Ausdruck gebracht sei.

Eingegangen den 7. Februar 1934.