

Atomabstände und Bindungswinkel im Brookit, TiO_2

VON WERNER H. BAUR

Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität, Göttingen, Lotzestr. 16-18, Deutschland

(Eingegangen am 24. April 1960)

The structure of brookite, TiO_2 , has been refined by four successive ($F_o - F_c$) syntheses in the zones [010] and [001], using recently published F_o data. The results are compared with the structures of rutile TiO_2 , anatase TiO_2 , PbTiO_3 and tetragonal and hexagonal BaTiO_3 .

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit (Weyl, 1959) ist die von Pauling & Sturdivant (1928) bestimmte Struktur des Brookits überprüft und verfeinert worden. Der mittlere R -Wert für die drei gerechneten Zonen parallel [100], [010] und [001] ist gleich 0,109. Das erscheint relativ hoch, da Weyl (1959) die Intensitäten nach der gleichen Methode bestimmt hat, wie sie bei der Verfeinerung der Rutilstruktur (Baur, 1956) angewendet worden ist; der Rutil (TiO_2) konnte jedoch auf $R=0,066$ verfeinert werden. Die von Weyl (1959) publizierten F_o (gefilterte $\text{Mo } K\alpha$ -Strahlung, Weissenberg-Aufnahmen, teilweise Integrierung mittels Photometer) wurden daher zu einer weiteren Verfeinerung der Brookitstruktur benutzt. Bei Weyl sind keine R -Werte angegeben, doch folgt aus seinen F_o - und F_c -Tabellen für Zone [010]: $R=0,096$, für Zone [001]: $R=0,110$ (R unter Auslassung der nicht beobachteten Reflexe). Aus je vier ($F_o - F_c$)-Synthesen in diesen beiden Zonen folgten Atomverschiebungen, durch die der R -Wert in [010] (71 Reflexe) auf 0,067, und in [001] (80 Reflexe) auf 0,078 gesenkt wurde.

Für die Berechnung der F_c wurden die Streukurven von Qurashi (1954) für das Titan und Berghuis *et al.* (1955) für den Sauerstoff benutzt. Führt man für das Titan und den Sauerstoff individuelle isotrope Temperaturfaktoren ein und lässt in [010] die drei stärksten, in [001] die vier stärksten, wahrscheinlich durch Extinktion geschwächten Reflexe aus, so sinkt der R -Wert auf 0,050 bzw. 0,068. Da $F^2 \sim I$, bedeuten die obigen R -Werte, dass mit Ausnahme einiger Sonderfälle die Intensitäten auf mindestens $\pm 12\%$ genau photometriert worden sind. Die sorgfältige Auswertung der von Weyl gemessenen Daten ist also durchaus gerechtfertigt. In Fig. 1 sind die erste (1a) und die letzte (1b) Differenzsynthese parallel [010] einander gegenüber gestellt. Während die Unruhe des Untergrundes in Fig. 1(a) -3 bis fast $+2 \text{ e.}\text{\AA}^{-2}$ beträgt, sinkt sie in der letzten Differenzsynthese auf weniger als $\pm 1 \text{ e.}\text{\AA}^{-2}$.

Somit wird die Struktur des Brookits durch folgende Angaben charakterisiert: Raumgruppe $Pbca$; $Z=8$:

$$a=9,184, \quad b=5,447, \quad c=5,145 \text{ \AA}.$$

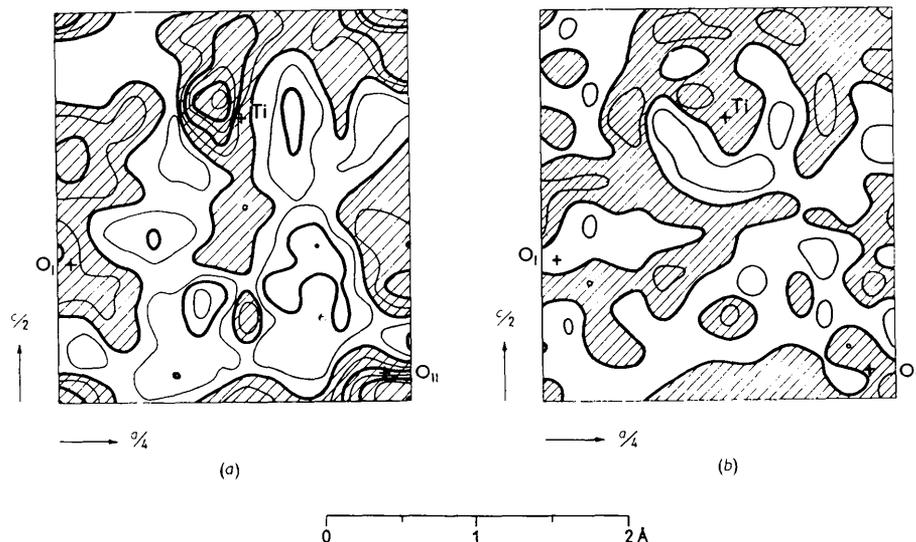


Fig. 1. ($F_o - F_c$)-Synthesen parallel [010]. Negative Gebiete schraffiert. Nulllinie und Höhenlinien im Abstand von $1 \text{ e.}\text{\AA}^{-2}$ stark ausgezogen, dazwischen bei jeweils einem halben $\text{e.}\text{\AA}^{-2}$ dünn ausgezogen. Ti, O_I und O_{II} sind mit Kreuzen markiert. (a) F_c mit den Weylschen Parametern berechnet. $B_{\text{Ti}}=B_{\text{O}}=0,86 \text{ \AA}^2$. (b) F_c mit den neuen Parametern berechnet. $B_{\text{Ti}}=0,82 \text{ \AA}^2$. $B_{\text{O}}=1,05 \text{ \AA}^2$.

Tabelle 1. Vergleich der Parameter von Pauling & Sturdivant (1928) und Weyl (1959) mit dem Ergebnis der neuen Verfeinerung

		Ti	O _I	O _{II}
<i>x</i>	P. u. St.	0,127	0,010	0,230
	Weyl	0,128 ± 0,001	0,008 ± 0,003	0,229 ± 0,003
	Baur	0,1290 ± 0,0004	0,0101 ± 0,0008	0,2304 ± 0,0008
<i>y</i>	P. u. St.	0,113	0,155	0,105
	Weyl	0,098 ± 0,001	0,147 ± 0,003	0,110 ± 0,003
	Baur	0,0972 ± 0,0008	0,1486 ± 0,0015	0,1130 ± 0,0015
<i>z</i>	P. u. St.	0,873	0,180	0,535
	Weyl	0,863 ± 0,001	0,182 ± 0,003	0,530 ± 0,003
	Baur	0,8629 ± 0,0008	0,1824 ± 0,0015	0,5371 ± 0,0015

Ti, O_I und O_{II} auf der allgemeinen Punktlage 8(c) (Pauling & Sturdivant, 1928). Die Gitterkonstanten von Pauling & Sturdivant sind von Weyl bestätigt worden. In Tabelle 1 sind die Parameter zusammengestellt wie sie Pauling & Sturdivant (1928) und Weyl (1959) angeben, und wie sie aus der neuen Auswertung der von Weyl gemessenen F_o folgen. Die beträchtliche Verschiebung des Titans hat schon Weyl gefunden. Von den 6 Parametern der Sauerstoffe hingegen sind drei bei Pauling & Sturdivant richtiger angegeben gewesen als bei Weyl. Die neue Verfeinerung bezieht sich also vor allem auf die Sauerstoffpositionen. In drei Fällen ist die Abweichung der neuen Parameter von den Weylschen gleich oder grösser als der von Weyl angegebene maximale Fehler. In sieben Fällen befinden sich die Weylschen Parameter auf oder ausserhalb der Fehlergrenze der neuen Parameter. Die grösste Abweichung tritt beim *z*-Parameter des O_{II} mit 0,007 auf. Die neuen Parameter sind sicherlich zuverlässiger als die von Weyl angegebenen, 1. weil die *R*-Werte deutlich gesunken sind, und 2. weil die Konvergenz der Parameterwerte aus den verschiedenen Zonen nahezu vollständig geworden ist. Während im Extremfall bei Weyl der *x*-Parameter des O_I in Zone [010] um 0,006 vom *x*-Parameter des O_I in [001] verschieden ist, betragen solche Unterschiede nach der neuen Verfeinerung höchstens 0,001; beim Titan sind solche Differenzen erst in den Zehntausendstel zu bemerken. Um hierin ganz sicher zu gehen wurde auch eine Differenzsynthese parallel [100] berechnet. Es ergab sich keine Diskrepanz zu den beiden anderen Projektionen.

Im Tabelle 2 sind die mit den neuen Parametern berechneten Atomabstände und Winkel im TiO₆-Oktaeder des Brookits zusammengestellt. Die Ti-O-Abstände sind auf ± 0,02 Å genau, die O-O-Abstände auf ± 0,03 Å. — Jetzt ist es möglich die Koordination des Titans im Brookit mit der in anderen Strukturen im Detail zu vergleichen. Die Ti-O-Abstände des Brookits sind in Tabelle 3 den Ti-O-Abständen im Rutil (Baur, 1955, 1956), Anatas (Cromer & Herrington, 1955), BaTiO₃ und PbTiO₃ (Shirane *et al.*, 1955) gegenübergestellt. Auffällig ist eine gewisse Ähnlichkeit der TiO₆-Koordination im Brookit mit der im BaTiO₃ und PbTiO₃. Das Titan ist um etwa 0,09 Å aus dem Schwerpunkt des Koordinationspolyeders

herausgerückt, während es im BaTiO₃ um 0,155 Å und im PbTiO₃ um 0,30 Å herausgerückt ist. Der extrem kurze Ti-O-Abstand von 1,87 Å im Brookit findet sich daher im tetragonalen BaTiO₃ und ähnlich im PbTiO₃ wieder. Allerdings ist das im Oktaeder gegenüberliegende Sauerstoffatom im Brookit nur 2,04 Å entfernt, während es im BaTiO₃ und PbTiO₃ 2,17 bzw. 2,38 Å entfernt ist. Dieser Unterschied wird besonders auffällig, wenn man die Mittelwerte der Abstände miteinander vergleicht. Diese Mittelwerte sind für die drei Modifikationen des TiO₂ ähnlich (siehe Tabelle 3), und passen auch zu dem Ti-O-Abstand von 1,953 Å im kubischen SrTiO₃ (Brous *et al.*, 1953). Die Mittelwerte der sechs Ti-O-Abstände im BaTiO₃ und PbTiO₃ sind mit 2,01 Å deutlich grösser. Bildet man jedoch das Mittel über die fünf kürzeren Ti-O-Abstände, so erhält man beim BaTiO₃ 1,97 Å und beim PbTiO₃ 1,94 Å, also Werte, die den mittleren Ti-O-Abständen der TiO₂-Modifikationen vergleichbar sind. Daran wird deutlich, dass es sich im BaTiO₃ und PbTiO₃ um eine (5+1)-Koordination handelt. Die Entsprechung der Koordination im Brookit zu der im BaTiO₃ und PbTiO₃ ist also, trotz des kurzen Ti-O-Abstandes, der hier wie dort vorkommt, keineswegs vollständig.

Beim Rutil und Anatas hatte sich gezeigt, dass 4

Tabelle 2. Atomabstände und Winkel im TiO₆-Oktaeder des Brookits

Atomabstand		Winkel	
Ti-O _{Ia}	1,99 Å	—	—
Ti-O _{IIa}	2,04	—	—
Ti-O _{IIb}	1,94	—	—
Ti-O _{Ib}	1,87	—	—
Ti-O _{IIc}	1,92	—	—
Ti-O _{Ic}	2,00	—	—
O _{Ia} -O _{IIa}	2,73 Å	O _{Ia} -Ti-O _{IIa}	85°
O _{IIa} -O _{Ic}	2,52	O _{IIa} -Ti-O _{Ic}	77
O _{Ic} -O _{IIb}	2,88	O _{Ic} -Ti-O _{IIb}	94
O _{IIb} -O _{Ib}	2,81	O _{IIb} -Ti-O _{Ib}	95
O _{Ib} -O _{IIc}	3,00	O _{Ib} -Ti-O _{IIc}	105
O _{IIc} -O _{Ia}	2,52	O _{IIc} -Ti-O _{Ia}	80
O _{IIa} -O _{IIb}	2,75	O _{IIa} -Ti-O _{IIb}	87
O _{IIb} -O _{IIc}	2,87	O _{IIb} -Ti-O _{IIc}	96
O _{IIc} -O _{IIa}	2,97	O _{IIc} -Ti-O _{IIa}	88
O _{Ia} -O _{Ic}	2,80	O _{Ia} -Ti-O _{Ic}	89
O _{Ic} -O _{Ib}	2,49	O _{Ic} -Ti-O _{Ib}	80
O _{Ib} -O _{Ia}	2,82	O _{Ib} -Ti-O _{Ia}	94

Tabelle 3. Vergleich einiger TiO_6 -Koordinationspolyeder

	Brookit	Anatas	Rutil	BaTiO_3	PbTiO_3
Ti-O	$1,87 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$1,964 \pm 0,009 \text{ \AA}$	$1,988 \pm 0,006 \text{ \AA}$	1,86 \AA	1,78 \AA
Ti-O	$2,04 \pm 0,02$	$1,964 \pm 0,009$	$1,988 \pm 0,006$	2,17	2,38
Ti-O	$1,99 \pm 0,02$	$1,937 \pm 0,003$	$1,944 \pm 0,004$	2,00	1,98
Ti-O	$1,94 \pm 0,02$	$1,937 \pm 0,003$	$1,944 \pm 0,004$	2,00	1,98
Ti-O	$1,92 \pm 0,02$	$1,937 \pm 0,003$	$1,944 \pm 0,004$	2,00	1,98
Ti-O	$2,00 \pm 0,02$	$1,937 \pm 0,003$	$1,944 \pm 0,004$	2,00	1,98
Mittel	1,96 \AA	1,946 \AA	1,959 \AA	2,01 \AA	2,01 \AA

der Ti-O-Abstände um etwa 2% bzw. 1% kürzer sind als die beiden übrigen. Beim Brookit ist dieser Effekt nicht vorhanden. — Die drei Kanten, über die jedes TiO_6 -Oktaeder mit benachbarten Oktaedern verbunden ist, sind stark verkürzt, ähnlich wie beim Rutil und Anatas. Beim Brookit sind die Längen dieser drei gemeinsamen Kanten zweimal 2,52 \AA und einmal 2,49 \AA . Beim Rutil gibt es nur zwei gemeinsame Oktaederkanten von 2,52 \AA Länge; der Anatas hat vier solcher gemeinsamer Kanten von je 2,45 \AA Länge. Über diese Kanten kommen sich die Titanatome verhältnismässig nahe, nämlich beim Brookit zweimal auf 3,06 \AA und einmal auf 2,95 \AA . Zum Vergleich der Rutil: zweimal 2,959 \AA ; und der Anatas: viermal 3,04 \AA .

Für den Rutil ist gezeigt worden (Baur, 1960), dass die Lage, die von den Sauerstoffatomen im TiO_6 -Oktaeder eingenommen wird, im Widerspruch zu einer rein heteropolaren Auffassung der Rutilstruktur des TiO_2 steht. Es liegt nahe auch für den Brookit und den Anatas einen bedeutenden Anteil nichtheteropolarer Bindungskräfte anzunehmen, zumal in diesen beiden Strukturen die Koordinationspolyeder über mehr Kanten verknüpft sind, als im Rutil und somit die Paulingschen Regeln schlechter erfüllt werden. Ein Beispiel für den stark kovalenten Bindungsanteil in der TiO_6 -Gruppe ist das hexagonale BaTiO_3 (Burbank & Evans, 1948). Hier kommen Ti_2O_9 -Gruppen vor, die aus zwei TiO_6 -Oktaedern bestehen, welche eine Fläche gemeinsam haben. Die nächstbenachbarten Ti-Atome sind 2,67 \AA voneinander entfernt. Diese Anordnung steht in so deutlichem Widerspruch zu den Paulingschen Regeln, dass man diese Struktur un-

möglich für heteropolar halten kann. Leider ist die Struktur nicht so gut belegt, dass man den Unterschieden in den Ti-O-Abständen Bedeutung beimessen könnte; aber das Titan kann hier, von der Raumgruppensymmetrie her, eine (3+3)-Koordination haben. Das ist insofern interessant, als etwas Ähnliches im Brookit angedeutet ist: das Titan ist der Oktaederfläche, die aus den drei Sauerstoffatomen O_{1b} , O_{11b} und O_{11c} gebildet wird, deutlich näher (Mittel der drei Abstände 1,91 \AA) als der gegenüberliegenden Fläche (Mittel der Abstände 2,01 \AA).

Die Tabellen mit den F_o und F_c können von Interesse jederzeit beim Autor angefordert werden.

Literaturverzeichnis

- BAUR, W. H. (1955). *Naturwiss.* **42**, 295.
 BAUR, W. H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 515.
 BAUR, W. H. (1960). *Acta Cryst.* Im Druck.
 BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL A.L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
 BROUS, J., FANKUCHEN, I. & BANKS, E. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 67.
 BURBANK, R. D. & EVANS, H. T. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 330.
 CROMER, D. T. & HERRINGTON, K. (1955). *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 4708.
 PAULING, L. & STURDIVANT, J. H. (1928). *Z. Kristallogr.* **68**, 239.
 QURASHI, M. M. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 310.
 SHIRANE, G., JONA, F. & PEPINSKY, R. (1955). *Some Aspects of Ferroelectricity*, Univ. Park. Pa.
 WEYL, R. (1959). *Z. Kristallogr.* **111**, 401.