

Acta Cryst. (1962). **15**, 1059

Ein neues Europiumoxid Eu_3O_4 und die isotype Verbindung Eu_2SrO_4 . Von H. BÄRNIGHAUSEN und G. BRAUER, *Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Freiburg i. Br., Deutschland*

(Eingegangen am 28. Mai 1962)

Unsere systematischen Untersuchungen am System $\text{EuO}-\text{Eu}_2\text{O}_3$, über die demnächst an anderer Stelle berichtet werden soll, führten auf ein neues Oxid des Europiums mit der Zusammensetzung Eu_3O_4 , das keine merkliche Homogenitätsbreite besitzt. Möglicherweise ist dieses Oxid schon von Achard (1960) entdeckt worden, als er Eu_2O_3 mit wechselnden Mengen Graphit im Sonnenofen erhitzte; jedoch verzichtete Achard auf die nähere Untersuchung und Beschreibung der neuen Phase, für die er die Zusammensetzung $\text{EuO}_{1,3}$ fand.

Eu_3O_4 entsteht als dunkelrotes Pulver aus einem feinerriebenen, äquimolaren Gemisch von EuO und Eu_2O_3 durch zweistündiges Erhitzen bei 900 °C unter einem sorgfältig gereinigten Inertgas. Zu Röntgenuntersuchungen brauchbare Einkristalle wurden zufällig bei einem missglückten Ansatz zur Darstellung von EuO in Form sehr kleiner, schwarzer Nadeln erhalten. Unter dem Mikroskop erschienen diese als granatrote Stäbchen, die zwischen gekreuzten Nicols gerade Auslöschung zeigten.

Um die für das neue Oxid analytisch gefundene Formel Eu_3O_4 indirekt zu bestätigen, wurde versucht, das zweiwertige Europium durch ein anderes zweiwertiges Kation gleicher Grösse zu ersetzen. Mit Strontium gelang in der Tat die Darstellung einer Verbindung Eu_2SrO_4 , deren Debye-Scherrer-Diagramm bis auf minimale Linienverschiebungen und geringfügige Intensitätsunterschiede demjenigen von Eu_3O_4 entspricht. Eu_2SrO_4 erhält man aus einem sorgfältig verriebenen, äquimolaren Gemisch von Eu_2O_3 und SrCO_3 durch sechsstündiges Glühen an der Luft bei etwa 1000 °C. Höhere Glühtemperaturen müssen wegen der erheblichen Flüchtigkeit von SrO vermieden werden (vgl. Brauer, Müller & Zapp, 1955).

Zur Ableitung der Kristalldaten wurden von einem Eu_3O_4 -Einkristall bei Drehung um die Nadelachse [001] Weissenberg-Aufnahmen des Äquators und der ersten drei Schichtlinien sowie ein Drehkristalldiagramm mit $\text{Cu } K\alpha$ -Strahlung angefertigt. Es ergab sich eine primitive rhombische Elementarzelle, deren Gitterkonstanten nachträglich mit Hilfe von Debye-Scherrer-Aufnahmen durch eine verfeinerte Auswertung mit geeigneten Interferenzen bei hohen Beugungswinkeln noch genauer bestimmt werden konnten. In Tabelle 1 sind neben den Werten für Eu_3O_4 die auf analogem Wege ermittelten Gitterkonstanten für Eu_2SrO_4 angegeben. Die Pulverdiagramme beider Verbindungen wurden mit $\text{Cr } K\alpha$ -

und $\text{Fe } K\alpha$ -Strahlung in einer Vakuumkamera mit 114,6 mm. Durchmesser nach der asymmetrischen Methode von Straumanis aufgenommen.

Unter der Annahme von 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle stimmt für Eu_2SrO_4 die pyknometrisch ermittelte Dichte 7,03 g.cm.^{-3} gut mit der aus den Gitterkonstanten berechneten Dichte 7,067 g.cm.^{-3} überein.

Die aus den Weissenberg-Aufnahmen abgeleitete Flächenstatistik

(hkl) und ($hk0$) ohne gesetzmässige Auslöschungen,
($h0l$) nur mit $h=2n$ und ($0kl$) nur mit $k+l=2n$ vorhanden,

ist mit den beiden Raumgruppen $Pna2_1$ und $Pnam$ vereinbar, jedoch zeigt eine Betrachtung der Interferenzintensitäten, dass nur die zentrosymmetrische Raumgruppe zutreffen kann. Sämtliche Atome der Elementarzelle müssen nämlich auf 2 Ebenen senkrecht zur c -Achse im Abstände $z=0,5$ untergebracht werden, da korrespondierende $hk0$ - und $hk2$ -Reflexe sowie korrespondierende hkl - und $hk3$ -Reflexe unter Berücksichtigung der geometrischen Faktoren gleiche Intensitäten besitzen. Diese Bedingung ist aber nur bei der Punktlage (c) in der Raumgruppe $Pnam$ erfüllt:

$$(c) \ x, y, \frac{1}{4}; \bar{x}, \bar{y}, \frac{3}{4}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{3}{4}; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{4}.$$

Über die x - und y -Koordinaten der Atome sind noch keine exakten Aussagen möglich. Jedoch weist eine generelle Übereinstimmung zwischen den starken Reflexen von Eu_3O_4 und Bi_2PbS_4 oder auch Fe_2CaO_4 darauf hin, dass zumindest die 'schweren' Atome ähnliche Parameter wie in den bereits beschriebenen Strukturen von Bi_2PbS_4 (Wickman, 1951) und Fe_2CaO_4 (Decker & Kasper, 1957) besitzen müssen. Da die verschiedenwertigen Europium-Ionen in Eu_3O_4 röntgenographisch nicht unterscheidbar sind, soll die vollständige Strukturklärung mit Eu_2SrO_4 ausgeführt werden, vorausgesetzt, dass auch von dieser Verbindung geeignete Einkristalle präpariert werden können.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Überlassung von apparativen Hilfsmitteln bestens gedankt.

Literatur

- ACHARD, J.-C. (1960). *C. R. Acad. Sci.* **250**, 3025.
BRAUER, G., MÜLLER, R. & ZAPP, K. H. (1955). *Z. anorg. Chem.* **280**, 40.
DECKER, B. F. & KASPER, J. S. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 332.
WICKMAN, F. E. (1951). *Ark. Min. Geol.* **1**, 219.

Tabelle 1. Gitterkonstanten

	Eu_3O_4	Eu_2SrO_4
a	$10,094 \pm 0,003 \text{ \AA}$	$10,133 \pm 0,003 \text{ \AA}$
b	$12,068 \pm 0,003$	$12,081 \pm 0,003$
c	$3,500 \pm 0,001$	$3,4979 \pm 0,0005$