

Acta Cryst. (1965). **19**, 1048

Kristalldaten von Strontiumhydroxid $\text{Sr}(\text{OH})_2$. Von H. BÄRNIGHAUSEN und J. WEIDLEIN, *Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Freiburg i. Br., Deutschland*

(Eingegangen am 23. Juni 1965)

Im Zusammenhang mit der vollständigen Aufklärung der Kristallstruktur von $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, über die demnächst berichtet werden soll und die uns wegen der Isotypie zu $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ interessiert (Bärnighausen, 1966), befassten wir uns auch mit anhydriischem Strontiumhydroxid und konnten sowohl die Gitterkonstanten als auch die Raumgruppe allein aus Pulverdiagrammen zuverlässig ableiten. Hierzu fertigten wir von $\text{Sr}(\text{OH})_2$, das nach Hüttig & Arbes (1930) dargestellt und bei 350°C längere Zeit unter Schutzgas erhitzt wurde, Guinier-Filme im Vor- und Rückstrahlbereich der AEG-Kamera (Hofmann & Jagodzinski, 1955) mit $\text{Cu } K\alpha_1$ -Strahlung an. Das Präparat befand sich während der Exposition zum Schutze vor Feuchtigkeit und Kohlendioxid der Luft in dünner Schicht zwischen zwei eng aneinander gepressten Streifen Klebefolie (Tesa-film der Firma Beiersdorf, Hamburg). Als Eichsubstanz war Silicium mit einer Gitterkonstanten von $5,4304 \text{ \AA}$ beigemischt.

Die Indizierung gelang an Hand der ersten 31 Interferenzlinien nach den von de Wolff (1957) skizzierten Prinzipien (vgl. Tabelle 1). Zur Bestätigung der abgeleiteten rhombischen Elementarzelle wurden die theoretisch möglichen Linien bis $\theta = 90^\circ$ berechnet und den Messwerten gegenübergestellt. Schliesslich bestimmten wir aus mehreren koinzidenzfreien Linien des Rückstrahlbereichs die genauen Werte der Gitterkonstanten:

$$a = 9,889 \pm 0,001, \quad b = 6,1202 \pm 0,0006, \\ c = 3,9184 \pm 0,0004 \text{ \AA}.$$

Die Raumgruppe $Pnam$ ergab sich aus den systematischen Auslöschungen in Verbindung mit der Beobachtung, dass korrespondierende $hk0$ - und $hk2$ -Reflexe sowie korrespondierende $hk1$ - und $hk3$ -Reflexe unter Berücksichtigung der geometrischen Faktoren angenähert intensitätsgleich sind. Diese auffällige Periodizität der Intensitäten ist nur verständlich, wenn man zumindest für die 'schweren' Atome einen festen z -Parameter von $\frac{1}{4}$ bzw. $\frac{3}{4}$ annimmt, wie er in der Raumgruppe $Pnam$ bei Besetzung der speziellen vierzähligen Punktlage (c) auftritt. Gemäss Dichtevergleich enthält die Elementarzelle 4 Formeleinheiten $\text{Sr}(\text{OH})_2$; allerdings stimmt die von Filhol (1847) experimentell ermittelte

Tabelle 1. Indizes, gemessene Netzebenenabstände d_0 und grob geschätzte Intensitäten I_0 einer Guinieraufnahme von $\text{Sr}(\text{OH})_2$

Intensitätsskala: ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark,

hkl	d_0	I_0	hkl	d_0	I_0
110	5,22 \AA	st	401	2,090 \AA	$m-st$
200	4,95	$m-st$	130	1,998	ss
210	3,848	st	411	1,978	$s-m$
011	3,300	st	002	1,959	$m-st$
111	3,131	sst	321	1,946	st
201	3,071	m	230	1,885	m
020	3,060	ss	510		
120	2,923	m	112	1,834	$s-m$
310	2,903	st	202	1,821	s
211	2,746	s	031	1,809	$s-m$
220	2,602	ss	131	1,779	s
400	2,473	m	212	1,746	$s-m$
121	2,343	st	330	1,734	ss
410	2,293	$s-m$	421	1,726	ss
320	2,242	s	231	1,699	s
221	2,168	$s-m$	511	1,696	m

Dichte $3,625 \text{ g.cm}^{-3}$ relativ schlecht mit dem berechneten Wert $3,407 \text{ g.cm}^{-3}$ überein. Die Strukturbestimmung ist vorerst nicht beabsichtigt.

Wir danken Herrn A. von Plehwe für das Schreiben eines Programms zur Berechnung der theoretischen Linienabfolge auf Pulverdiagrammen (Rechenanlage SIEMENS 2002) sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung der Guinierkamera.

Literatur

- BÄRNIGHAUSEN, H. (1966). *Z. anorg. Chem.* Im Druck.
 FILHOL, E. (1847). *Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, 436.
 HOFMANN, E.-G. & JAGODZINSKI, H. (1955). *Z. Metallk.* **46**, 601.
 HÜTTIG, G. F. & ARBES, A. (1930). *Z. anorg. Chem.* **192**, 225.
 WOLFF, P. M. DE (1957). *Acta Cryst.* **10**, 590.

Acta Cryst. (1965). **19**, 1048

Darstellung und Kristalldaten von $\alpha\text{-LiEuO}_2$. Von H. BÄRNIGHAUSEN, *Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Freiburg i. Br., Deutschland*

(Eingegangen am 23. Juni 1965)

In einem kürzlich erschienenen Bericht aus dem Kernforschungszentrum Karlsruhe (Walter, 1965) ist neben anderen ternären Oxiden des Americiums die Verbindung LiAmO_2 und deren strukturelle Verwandtschaft mit analog zusammengesetzten Oxiden von La, Pr, Nd und Sm erwähnt. Das angegebene, jedoch nicht indizierte Interferenzmuster von LiAmO_2 ähnelt demjenigen einer hier neu aufgefundenen LiEuO_2 -Modifikation (α -Form) so stark, dass Isotypie angenommen werden kann.

Zur Darstellung von $\alpha\text{-LiEuO}_2$ eignen sich folgende Verfahren:

1. Man erhitzt ein äquimolares Gemisch von Eu_2O_3 (kubische Modifikation C) und Li_2O mit etwa der doppelten Menge LiCl im Hochvakuum auf 650°C . Bei dieser Temperatur dampft das LiCl in ca. 6 Stunden quantitativ ab und hinterlässt feinkristallines $\alpha\text{-LiEuO}_2$.
2. Man verreibt Li_2O und $C\text{-Eu}_2\text{O}_3$ im Molverhältnis 2:1, erhitzt das Gemisch unter Schutzgas im Verlaufe von 8

Stunden bis auf 600°C und tempert es über Nacht bei der gleichen Temperatur. Das überschüssige Li₂O lässt sich mit kaltem Wasser leicht auswaschen.

Die Kristalldaten von α -LiEuO₂ wurden ebenso wie diejenigen der früher beschriebenen rhombischen Modifikation β -LiEuO₂ (Bärnighausen, 1963) ausschliesslich aus Guinieraufnahmen mit Cu K α_1 -Strahlung abgeleitet (wegen methodischer Einzelheiten vgl. die β -LiEuO₂-Arbeit).

α -LiEuO₂ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c mit den Gitterkonstanten

$$a = 5,6815 \pm 0,0005, \quad b = 5,9885 \pm 0,0005, \\ c = 5,6221 \pm 0,0005 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad \beta = 103^\circ 10' \pm 3'.$$

Unter der Annahme von 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle ergibt sich die berechnete Dichte zu 6,807 g.cm⁻³. Die Dichte der bei höheren Temperaturen dargestellten, dem Diaspor-Typ zugehörigen β -Form (Gondrand & Bertaute, 1963) beträgt 6,004 g.cm⁻³ (Berichtigung des früher angegebenen Wertes). Tabelle 1 enthält zur näheren Charakterisierung des α -LiEuO₂-Gitters die Interferenzdaten der ersten 33 Linien einer Guinieraufnahme.

Vorläufige Studien zur Polymorphie von LiEuO₂ machen es wahrscheinlich, dass kein definierter Umwandlungspunkt existiert; vielmehr scheinen geringfügige Unterschiede im Li-Gehalt für das Auftreten der einen oder anderen Modifikation massgebend zu sein. Dabei besitzt weder die α - noch die β -Form eine merkliche Phasenbreite. Die Strukturbestimmung ist vorerst nicht beabsichtigt.

Durch ein Programm zur Berechnung der theoretischen Linienabfolge auf Röntgen-Pulverdiagrammen, das Herr A. von Plehwe für die Rechenanlage SIEMENS 2002 schrieb, wurde die Ableitung der Kristalldaten sehr erleichtert.

Acta Cryst. (1965). **19**, 1049

An X-ray study of Cu₃Si*. By B. H. KOLSTER†, *Laboratory for Physical Chemistry of the Solid State, Technological University, Delft, The Netherlands*

(Received 8 March 1965 and in revised form 28 May 1965)

An X-ray study of zone-melted Cu₃Si crystals was undertaken in order to determine the unit cell of this intermetallic compound. To a certain extent similar diffraction patterns have been described for the case of CuSe (Taylor & Underwood, 1960) and interpreted as due to a particular kind of twinning. The geometrical interpretation of the Cu₃Si patterns is possible if we suppose that similar twins are present in this case. On the other hand Cu₃Si differs from CuSe, both with regard to the intensity distribution of the X-ray reflexions and to the unit cell. This latter is rhombohedral and not primitive hexagonal as in the case of CuSe. The powder diagram of Cu₃Si, showing many lines, can be indexed on this cell. The complete structure analysis is still under investigation.

* This work is part of the research programme of the Metals Research Group 'F.O.M.-T.N.O.', sponsored by Z.W.O.

† Research associate of the Foundation for Fundamental Research on Matter (F.O.M.).

Tabelle 1. *Indizes, gemessene Netzebenenabstände d₀ und grob geschätzte Intensitäten I₀ einer Guinieraufnahme von α -LiEuO₂.*

Intensitätsskala: *ss* = sehr schwach, *s* = schwach, *m* = mittel, *st* = stark, *sst* = sehr stark.

<i>hkl</i>	<i>d</i> ₀	<i>I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i> ₀	<i>I</i> ₀
100	5,53 Å	<i>m</i>	212	2,077 Å	<i>s</i>
110	4,062	<i>m-st</i>	220	2,032	<i>s-m</i>
011	4,040	<i>m-st</i>	022	2,021	<i>m</i>
111	3,562	<i>sst</i>	221	2,018	<i>s-m</i>
111	3,029	<i>sst</i>	122	2,010	<i>m</i>
020	2,995	<i>s-m</i>	130	} 1,878	<i>st</i>
200	2,766	<i>s-m</i>	031		} 1,845
002	2,738	<i>m</i>	300	1,820	
102	2,711	<i>s-m</i>	131	1,809	<i>m</i>
021	2,627	<i>m-st</i>	221	1,803	<i>ss</i>
012	} 2,487	<i>st</i>	122	1,796	<i>ss</i>
211			311	1,780	<i>ss</i>
121	2,481	<i>m-st</i>	222	} 1,762	<i>ss</i>
112	2,469	<i>ss</i>	113		1,756
102	2,257	<i>s</i>	310	1,746	<i>m</i>
202	2,215	<i>ss</i>	202	1,736	<i>ss</i>
211	2,123	<i>ss</i>	013		
112	2,112	<i>s-m</i>	131		

Literatur

- BÄRNIGHAUSEN, H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1073.
 GONDRAND, M. & BERTAUTE, E. F. (1963). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **86**, 301.
 WALTER, K.-H. (1965). *KFK* **280**, S. 15.

Results

An oscillation photograph of a Cu₃Si crystal, showing definite layer lines, is given in Fig. 1. From what follows it can be deduced that the rotation axis is either a hexagonal or a trigonal axis. The numbering of the layer lines is based on the smallest distance between two lines. Evidently some layer lines are missing. After recording each layer line in the Weissenberg-camera, rather complicated photographs were obtained.

The layer lines *hkl* with *l* = 3*n* (*n* is an integer) give the same kind of Weissenberg photograph. A representative example is given in Fig. 2. The reciprocal vectors deduced from this photograph end in a number of points, which can be considered as belonging to one of two superposed reciprocal nets. The superposition of the two nets can be obtained by rotating two identical hexagonal nets with respect to each other about an axis perpendicular to the net plane and passing through the origin (*O* in Fig. 3), the angle of rotation being $\pm(2\text{arc tg } \sqrt{3}/7)^\circ$. From the resulting pattern