

## Präparation, thermisches Verhalten sowie Strukturuntersuchung von $M\text{-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ \*

Norbert Hübner und Reginald Gruehn

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus Liebig Universität  
Gießen, Heinrich-Buff-Ring 58, W-6300 Gießen (FRG)*

(Eingegangen am 15. Juli 1991)

### Abstract

In the system  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  crystals of  $M\text{-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  (M, monoclinic) were obtained by chemical transport in a temperature gradient using chlorine as transport agent ( $T_2 \rightarrow T_1$ ;  $T_2 = 1000$  °C;  $T_1 = 950$  °C); the blue-violet crystals were deposited in the hotter region of the tube.

$M\text{-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  crystallizes in the monoclinic space group  $C2/c$  (No. 15) with the following cell dimensions:  $a = 13.530(3)$  Å;  $b = 5.0830(9)$  Å;  $c = 12.733(2)$  Å;  $\beta = 108.70(2)^\circ$  and  $Z = 4$  (powder data). An agreement factor of  $R = 7.9\%$  ( $R_w = 8.0\%$ ) was obtained after refinement of positional and anisotropic thermal parameters.

The structure can be described as an interconnecting network of  $\text{NdO}_8$  distorted square antiprisms, which link by turns through edge and corner sharing along the  $c$ -axis; with  $\text{TiO}_5$  square pyramids and  $\text{TiO}_6$  octahedra which link in the same direction through corner and edge sharing.

$M\text{-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  can be converted irreversibly into the  $O\text{-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  (O, orthorhombic) structure by heating in air to 1330 °C (18 h).

### Zusammenfassung

Im System  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  wurden blau-violette Kristalle von  $M\text{-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  (M, monoklin) beim chemischen Transport ( $T_2 \rightarrow T_1$ ;  $T_2 = 1000$  °C;  $T_1 = 950$  °C) mit Chlor als Transportmittel im heißeren Teil der Quarzglasampulle erhalten.  $\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $C2/c$  (No. 15) mit den Gitterkonstanten:  $a = 13.530(3)$  Å;  $b = 5.0830(9)$  Å;  $c = 12.733(2)$  Å;  $\beta = 108.70(2)^\circ$  und  $Z = 4$  (Guinierdaten). Die Struktur wurde bis zu  $R = 7.9\%$  bzw.  $R_w = 8.0\%$  verfeinert.

Die Koordination der Ti-Teilchen läßt sich durch  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder und quadratische Pyramiden  $\text{TiO}_5$  beschreiben, wohingegen die Nd-Atome in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas koordiniert sind. Beim Erhitzen an Luft (1330 °C; 18 h) wandelt sich  $M\text{-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  irreversibel in  $O\text{-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  um (O, orthorhombisch).

### 1. Einleitung

In den Systemen  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  (Ln = La bis Nd) sind Verbindungen bekannt, deren Zusammensetzung als  $\text{Ln}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  bzw.  $\text{Ln}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  beschrieben wird.

---

\*Herrn Professor W. Bronger und Herrn Professor Ch. J. Raub zum 60. Geburtstag gewidmet.

TABELLE 1

Kristallographische Daten von orthorhombischen Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{Ln}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 

$\text{Ln}^{3+}$	$\text{Ln}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$					$\text{Ln}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$				
	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$	Lit.	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$	Lit.
La	6.54	6.71	9.79	429.6	2					
	14.142	35.50	14.578	7318.8	4					
	14.14	35.41	14.58	7148.7	5					
Ce										
Pr	14.025	35.35	14.507	7192.3	4					
Nd	13.991	35.29	14.478	7148.4	4	13.968	35.08	14.462	7086.3	4
	13.991	35.289	14.479	7148.7	3	6.57	6.70	9.64	424.3	2

McChesney und Sauer [1] haben als erste ein Pulverdiagramm der Verbindung  $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  angegeben. 1978 haben Kolar et al. [2] über ein Pulverdiagramm der Verbindung  $\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  berichtet und dieses (ohne Einkristalldaten) mit Hilfe einer orthorhombischen Zelle indizieren können. Mit vergleichbaren Gitterkonstanten konnten sie das Pulverdiagramm von  $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  [1] indizieren. Auf der Basis von Röntgendaten schlossen die Autoren für die Phase  $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$  auf einen Homogenitätsbereich bis zur Zusammensetzung  $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{TiO}_2$ .

1981 konnten Kolar et al. [3] Einkristalle von  $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  mit Hilfe eines BaO enthaltenden "Flux" gewinnen. Einkristallaufnahmen zeigten orthorhombische Symmetrie (Raumgruppe:  $Fddd$  (No. 70)) mit einer allerdings deutlich größeren Elementarzelle als bei Lit. 2. 1984 konnten German und Kovba [4] das Pulverdiffraktogramm von  $\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  anhand einer orthorhombischen Zelle beschreiben, deren Größe der des  $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  entspricht (vgl. Tabelle 1). Wegen der gefundenen orthorhombischen Metrik werden die beiden (möglicherweise identischen) Verbindungen im folgenden als O- $\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  bzw. O- $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  beschrieben. Die Kristallstruktur wurde jedoch noch nicht gelöst. Eine Zusammenfassung der bisher vorliegenden Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

## 2. Präparative Arbeiten

Ein Gemenge von  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  (1:4) diente als Ausgangsbodenkörper im Quellenraum ( $T_2$ ) der ausgeheizten (800 °C; 4 h) Quarzglasampulle ( $l = 12$  cm;  $d = 1.8$  cm). Die nach dem Einfüllen des Transportmittels Chlor ( $p(\text{Cl}_2; 298 \text{ K}) = 1$  atm) zugeschmolzene Ampulle wurde im Temperaturgradienten ( $T_2 \rightarrow T_1$ ;  $T_2 = 1000$  °C;  $T_1 = 950$  °C) erhitzt (16 d). Ein chemischer Transport [6] konnte nicht beobachtet werden. Im Ausgangsbodenkörper entstanden jedoch blau-violette Kristalle von M- $\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  (M, monoklin). Das Guinierdiagramm (Abb. 1) zeigt keinerlei Gemeinsamkeit mit dem von Kolar et al. [2] angegebenen Pulverdiagramm von O- $\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ .

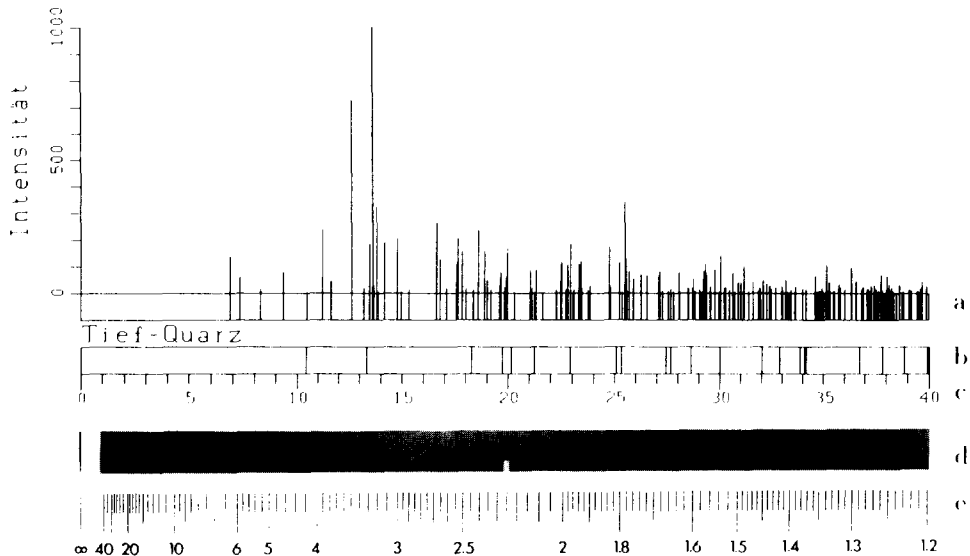


Abb. 1. Guinierdiagramme (a) für  $M\text{-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  berechnete Intensitäten  $I$ ; (b) T-Quarz zum Vergleich; (c)  $\theta$  (Grad); (d) Aufnahme von  $M\text{-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ ; (e)  $d(\text{Å})$ .

Bei Transportexperimenten mit höheren Temperaturen  $1050\text{ °C} \rightarrow 1000\text{ °C}$  ( $T_2 \rightarrow T_1$ ) und sonst gleichen experimentellen Bedingungen ( $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$  (1:4);  $\text{Cl}_2$  als Transportmittel) schieden sich Rutilkristalle in der Senke der Ampulle ( $T_1$ ) ab. Der Ausgangsbodenkörper ( $T_2$ ) bestand danach aus  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ; die hohe Reaktionstemperatur ermöglichte einen chemischen Transport von  $\text{TiO}_2$  und verhinderte so die Bildung eines Ti-reicheren Bodenkörpers bei  $T_2$ .

Nach dem Tempern ( $1000\text{ °C}$ , 7 d) von Gemengen  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$  (1:4) mit Chlor (1 atm, 298 K) als Mineralisator in Quarzglasampullen zeigten Guinieraufnahmen lediglich das Vorliegen von  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [7] neben Rutil.

Bei Transportversuchen mit  $O\text{-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  (aus  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$  (1:4); Platintiegel an Luft;  $1330\text{ °C}$ ) als Ausgangsbodenkörper und Chlor ( $p(\text{Cl}_2; 298\text{ K}) = 1\text{ atm}$ ) als Transportmittel ( $1080\text{ °C} \rightarrow 1040\text{ °C}$ ; 14 d) wurden sowohl Rutil-Kristalle, als auch blauviolette Kristalle abgeschieden, deren Guinierdiagramm dem von  $O\text{-Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  entsprach. Einkristallaufnahmen (Drehkristall, Weissenberg) bestätigten die orthorhombische Metrik und Zellparameter von Kolar et al. [3] (gefunden:  $a = 13.94\text{ Å}$ ;  $b = 14.46\text{ Å}$ ;  $c = 35.23\text{ Å}$ ), jedoch weisen die Weissenberg-Aufnahmen auf eine Verzwilligung hin.

### 2.1. Thermisches Verhalten

Da  $M\text{-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  bisher nur durch Tempern mit Chlor als Mineralisator und bei (für Festkörperreaktionen) niedrigen Temperaturen (Darstellungstemperatur  $1000\text{ °C}$ ) erhalten wurde, interessierte, ob bei höherer Temperatur ein Übergang in die schon längere Zeit bekannte, möglicherweise unter diesen

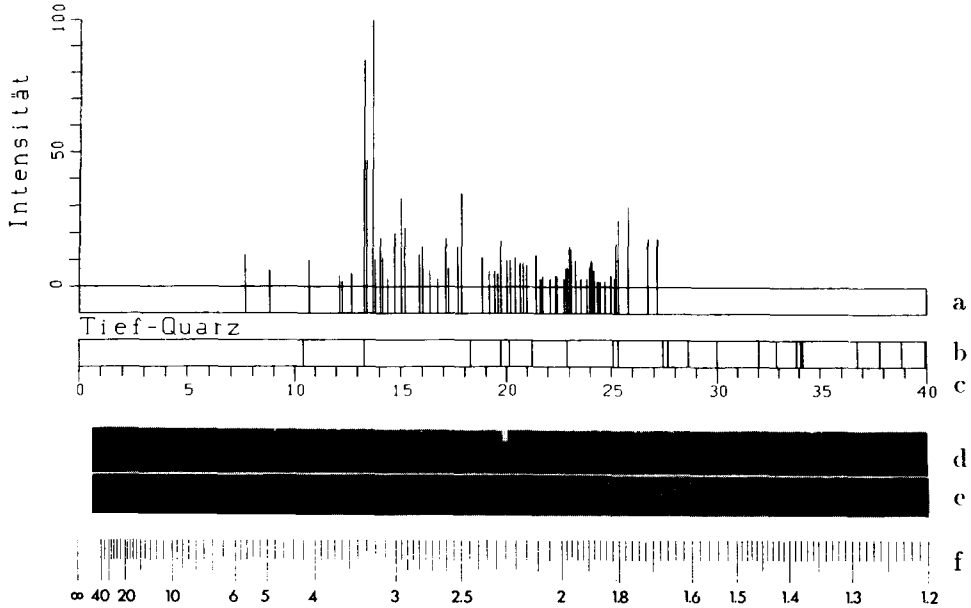


Abb. 2. Guinierdiagramme (a) Diagramm von  $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  nach Lit. 3; (b) T-Quarz zum Vergleich; (c)  $\theta$  (Grad); (d) Aufnahme von  $\text{O-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  (durch Erhitzen der Oxide an Luft); (e) Aufnahme von  $\text{O-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  (durch Erhitzen von  $\text{M-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  an Luft); (f)  $d(\text{\AA})$ .

Bedingungen thermodynamisch stabilere Modifikation  $\text{O-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  [2] zu beobachten ist.

Einige der durch chemischen Transport erhaltenen Kristalle von  $\text{M-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  wurden auf  $1330^\circ\text{C}$  (18 h; Platintiegel; an der Luft) erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur besaßen die Kristalle zwar noch ihre ursprüngliche Form, waren aber undurchsichtig (polykristallin) und sehr hart geworden. Wie die Guinieraufnahme zeigte (Abb. 2), hatten sich die Kristalle von  $\text{M-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  in  $\text{O-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  umgewandelt: danach ist  $\text{M-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  bei diesen Temperaturen thermodynamisch nicht mehr stabil.

Um zu prüfen, ob eine Umwandlung  $\text{O-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11} \rightarrow \text{M-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  unter isothermen Bedingungen stattfindet, wurde in eine ausgeheizte Quarzglasampulle  $\text{O-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  eingefüllt und diese unter Chloratmosphäre ( $p(\text{Cl}_2) = 1 \text{ atm}$ ) abgeschmolzen. Die Ampulle wurde nun unter nahezu isothermen Bedingungen erhitzt ( $1000^\circ\text{C}$ ; 14 d). Guinieraufnahmen des erhaltenen, pulverförmigen Bodenkörpers zeigten nur das Vorhandensein von  $\text{O-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ , neben geringen Mengen von  $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Cl}_2$  [8]. Die Umwandlung von  $\text{M-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  in  $\text{O-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  ist demnach irreversibel.

### 3. Einkristalluntersuchungen

Unter einem Mikroskop wurde ein geeigneter Kristall ausgesucht. Röntgenaufnahmen nach der Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsmethode

(Mo  $K\bar{\alpha}$ ) zeigten die folgenden Reflexklassen:  $hkl$ :  $h+k=2n$ ;  $h0l$ :  $h, l=2n$ ;  $0kl$ :  $k=2n$ ;  $hk0$ :  $h+k=2n$ ;  $0k0$ :  $k=2n$ ;  $h00$ :  $h=2n$ ;  $00l$ :  $l=2n$ ; daraus ergaben sich als mögliche Raumgruppen  $C2/c$  (No. 15) und  $Cc$  (No. 9).

Die Intensitäten von insgesamt 5096 Reflexen (davon 1330 symmetrieunabhängigen) wurden mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Siemens/Stoe AED-2; Mo  $K\alpha_1$  Strahlung; Graphitmonochromator) im Bereich  $3^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$  gemessen.

Die Strukturbestimmung in der Raumgruppe  $C2/c$  (No. 15) erfolgte aus der Patterson-Funktion (Programm SHELXS-86 [9]). Zur Verfeinerung der Schweratomlagen, sowie der Lokalisierung und Verfeinerung der Ti- und O-Lagen wurde das Programm SHELX-76 [10] verwendet. Hierbei wurde ein  $R$ -Wert von 7.9% und ein  $R_w$ -Wert von 8.0% erreicht. In Tabelle 2 sind einige

TABELLE 2

Kristallographische Daten<sup>a</sup> von  $M-Nd_2Ti_4O_{11}$  und ihre Bestimmung

Formel	$Nd_2Ti_4O_{11}$
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (No. 15)
Gitterkonstanten (Å) nach Guinieraufnahmen	$a = 13.530(3)$ $b = 5.0830(9)$ $c = 12.733(2)$ $\beta = 108.70(2)^\circ$
Volumen der Elementarzelle (Å <sup>3</sup> )	829.5(2)
Dichte (röntg.) ( $g\ cm^{-3}$ )	5.33
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Molvolumen (röntg.) ( $cm^3$ )	124.9
Molvolumen (Biltz'sche Inkremente)	139 $cm^3$
Kristallform, -farbe	Nadelförmig, blau-violett
$\mu(Mo\ K\alpha)$ ( $cm^{-1}$ )	151.27
$F(000)$	1096.00
Diffraktometer	Vierkreis (AED-2)
Strahlung; Monochromator	Mo $K\alpha_1$ ; Graphit
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzfaktor Absorption: DIFABS [11]
Meßbereich	$3 \leq \theta \leq 30^\circ$
Abtastung; Abtastbreite	$\omega$ -scan; 1.1–1.8°
Abtastgeschwindigkeit	0.5–1.7° $s^{-1}$
Anzahl der symmetrieunabh. Reflexe	1330 ( $R_{(int)} = 0.045$ )
Anzahl der gemessenen Reflexe	5096
Strukturbestimmung und Verfeinerung	Patterson; Differenzfourier; Streufaktoren [12, 13]; Vollmatrix-kleinste Quadrate
Anzahl der freien Parameter	79
Nicht berücksichtigte Reflexe	—
$R = \frac{\sum   F_0  -  F_c  }{\sum  F_0 }$	7.9%
$R_w = \frac{\sum w^{1/2}   F_0  -  F_c  }{\sum w^{1/2}  F_0 }$	8.0%

<sup>a</sup>Standardabweichungen in Klammern.

TABELLE 3  
 M-Nd<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>11</sub>: Punktlagen, Lageparameter und "anisotrope" Temperaturfaktoren<sup>a</sup>

Atom	Punkt- lage	x	y	z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Nd	8f	0.6969(1)	0.4957(2)	0.0940(1)	0.0078(5)	0.0113(5)	0.0094(5)	0.0001(2)	0.0024(3)	0.000(3)
Ti1	8f	0.9692(2)	0.5539(5)	0.5974(2)	0.0084(12)	0.0047(10)	0.0130(13)	-0.0005(9)	0.0039(9)	-0.0005(9)
Ti2	8f	0.3902(2)	0.4430(5)	0.1897(2)	0.0066(12)	0.0054(10)	0.0098(12)	0.0002(9)	0.0015(9)	0.0009(9)
O1	8f	0.8617(9)	0.2754(21)	0.5606(9)	0.0106(50)	0.0112(46)	0.0073(47)	0.0027(38)	0.0055(39)	-0.0024(40)
O2	8f	0.8411(8)	0.7659(21)	0.5974(9)	0.0053(46)	0.0127(48)	0.0073(49)	-0.0037(37)	0.0022(38)	0.0015(38)
O3	8f	0.2818(9)	0.6594(23)	0.7230(9)	0.0116(51)	0.0148(52)	0.0103(51)	0.0026(41)	0.0038(41)	0.0066(43)
O4	8f	0.9313(8)	0.6471(21)	0.4440(9)	0.0069(46)	0.0117(47)	0.0087(48)	0.0020(37)	0.0022(37)	0.0005(39)
O5	8f	0.4563(9)	0.3590(22)	0.8323(9)	0.0073(46)	0.0155(50)	0.0086(49)	0.0048(39)	0.0026(38)	0.0038(41)
O6	4e	0	0.3396(31)	3/4	0.0073(68)	0.0143(72)	0.0101(72)	0	0.0036(56)	0

<sup>a</sup>Der "anisotrope" Temperaturfaktor ist definiert als

$$T = \exp[-2\pi^2\{U_{11}h^2(\alpha^*)^2 + \dots + 2U_{12}hka^*b^* + \dots\}]$$

kristallographische und röntgenographische Daten zusammengefaßt, während Tabelle 3 die Lageparameter sowie die "anisotrop" verfeinerten Auslenkungsparameter wiedergibt.

#### 4. Indizierung und Verfeinerung der Gitterkonstanten

Zur Verfeinerung der Gitterkonstanten mit Hilfe von Guinieraufnahmen (Cu  $K\alpha_1$  Strahlung;  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) wurden die erhaltenen Kristalle fein in einer Achatreischale verrieben und mit T-Quarz als innerem Standard vermengt. Die Indizierung der Reflexe (Tabelle 4) gelang anhand der auf den Einkristallaufnahmen gefundenen monoklinen Metrik und der groben Zell-

TABELLE 4

Auswertung einer Guinieraufnahme<sup>a</sup> von  $M-Nd_2Ti_4O_{11}$ 

Nr.	<i>h k l</i>	$4\theta_0$ (Grad)	$\sin^2 \theta_c (\times 10^3)$	$\sin^2 \theta_0 (\times 10^3)$	$d_c(\text{\AA})$	$I_0^b$	$I_c$
1	2 0 0	27.533	14.45	14.36	6.4080	sw	137
2	0 0 2	29.260	16.31	16.21	6.0305	ssw	61
3	1 1 0	37.506	26.57	26.54	4.7250	ssw	77
4	1 1 -2	44.951	37.96	37.98	3.9532	sw-m	238
5	2 0 2	46.493	40.61	40.59	3.8222	ssw	46
6	1 1 2	50.567	47.81	47.90	3.5226	st-sst	728
7	4 0 -2	53.998	54.41	54.49	3.3021	sw	184
8	3 1 0	54.498	55.47	55.49	3.2704	sst	1000
9	1 1 -3	54.768	55.90	56.03	3.2580	ssw	28
10	3 1 -2	55.288	57.01	57.08	3.2259	m	325
11	2 0 -4	56.728	60.01	60.03	3.1443	sw	189
12	0 0 4	59.217	65.26	65.29	3.0152	sw-m	205
13	1 1 -4	66.579	81.98	82.05	2.6901	sw-m	265
14	4 0 -4	67.268	83.66	83.70	2.6631	sw	127
15	3 1 -4	70.341	91.18	91.28	2.5508	sw	111
16	0 2 0	70.631	91.85	92.01	2.5415	sw-m	204
17	4 0 2	71.369	93.80	93.88	2.5149	sw	154
18	1 1 4	74.391	101.68	101.71	2.4156	sw-m	236
19	5 1 -2	75.628	104.96	105.00	2.3775	sw	156
20	2 2 0	76.146	106.30	106.39	2.3625	ssw	48
21	5 1 0	78.658	113.26	113.24	2.2887	ssw	77
22	6 0 -2	79.993	116.80	116.96	2.2537	sw	175
23	5 1 -4	84.296	129.28	129.29	2.1422	ssw	86
24	2 2 2	85.371	132.46	132.46	2.1164	ssw	86
25	4 2 -2	89.950	146.26	146.29	2.0141	sw	101
26	0 0 6	90.139	146.83	146.87	2.0102	sw	117
27	3 1 4	91.233	150.27	150.27	1.9870	sw	107
28	2 2 -4	91.730	151.86	151.83	1.9766	sw	186
29	0 2 4	93.342	157.11	156.91	1.9433	sw	109
30	3 1 -6	93.650	157.98	157.88	1.9379	sw	118
31	4 2 -4	99.047	175.51	175.43	1.8386	sw	173
32	7 1 -2	100.895	181.80	181.61	1.8065	sw	115
33	4 2 2	102.087	185.65	185.63	1.7876	m	343

<sup>a</sup>Cu  $K\alpha_1$  Strahlung ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ).

<sup>b</sup>sst, sehr stark; st, stark; m, mittel; sw, schwach; ssw, sehr schwach.





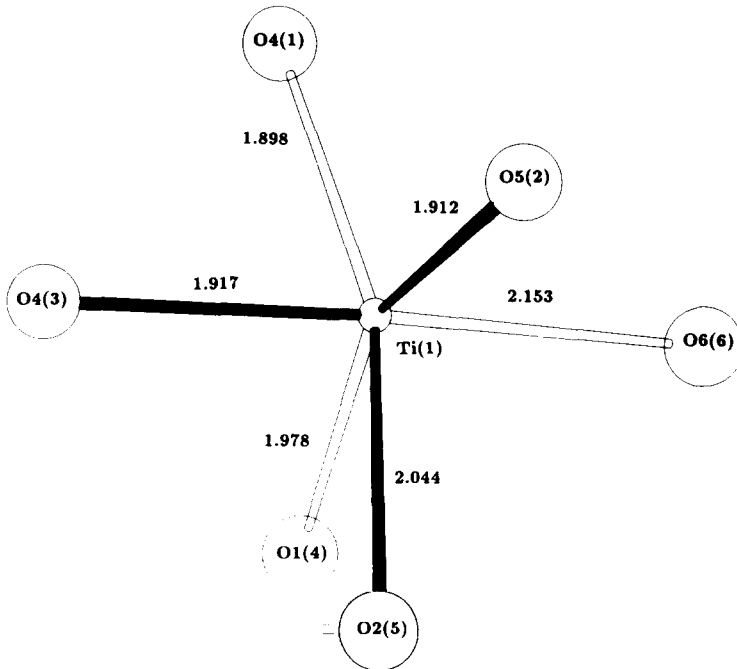


Abb. 4. Koordinationspolyeder um Ti(1) (schematisch; Abstände in Å).

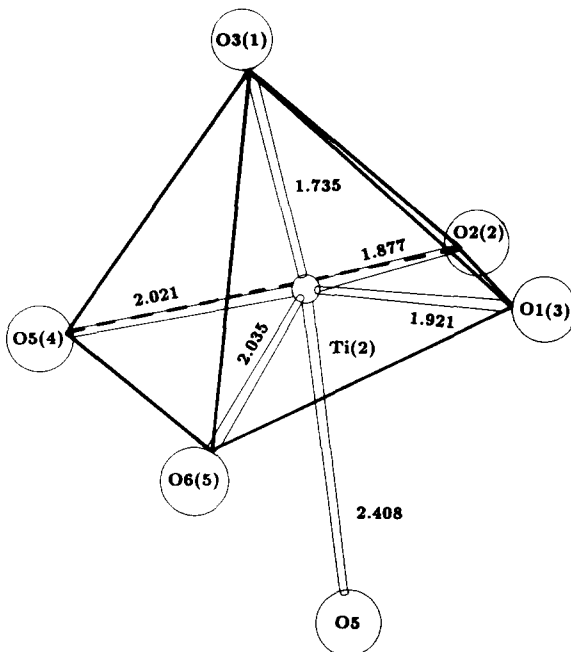


Abb. 5. Koordinationspolyeder um Ti(2) (schematisch; Abstände in Å).

TABELLE 5

Interatomare Abstände (in Å) bei  $M-Nd_2Ti_4O_{11}$  (Multiplizität  $1 \times$ )

Nd-O2 2.354	Ti1-O4 1.898	Ti2-O3 1.735
Nd-O1 2.355	Ti1-O5 1.912	Ti2-O2 1.877
Nd-O3 2.393	Ti1-O4 1.917	Ti2-O1 1.921
Nd-O4 2.421	Ti1-O1 1.978	Ti2-O5 2.021
Nd-O3 2.429	Ti1-O2 2.044	Ti2-O6 2.035
Nd-O2 2.606	Ti1-O6 2.153	Ti2-O5 2.408 <sup>a</sup>
Nd-O5 2.645	Ti1-O5 3.430 <sup>a</sup>	
Nd-O1 2.672		
Nd-O4 3.703 <sup>a</sup>		

<sup>a</sup>Aufgrund des Abstandes nicht mehr in die Koordination einbezogen.

TABELLE 6

Winkel (Grad) und Abstände (Å) der Nd-, Ti1- und Ti2-Koordinationspolyeder in  $M-Nd_2Ti_4O_{11}$ 

Nd	O2(1)	O1(2)	O3(3)	O4(4)	O3(5)	O2(6)	O5(7)	O1(8)
O2(1)	<b>2.354</b>	114.35	87.48	97.30	100.76	71.11	153.32	61.19
O1(2)	3.957	<b>2.355</b>	156.88	104.37	95.14	64.81	92.10	71.15
O3(3)	3.282	4.651	<b>2.393</b>	78.90	72.23	133.79	66.91	117.03
O4(4)	3.585	3.773	3.059	<b>2.421</b>	144.97	64.54	71.43	150.52
O3(5)	3.685	3.531	2.842	4.625	<b>2.429</b>	150.19	79.16	63.54
O2(6)	2.891	2.667	4.599	2.689	4.866	<b>2.606</b>	121.15	88.29
O5(7)	4.865	3.605	2.785	2.963	3.237	4.574	<b>2.645</b>	136.60
O1(8)	2.573	2.936	4.322	4.926	2.694	3.676	4.940	<b>2.672</b>
Ti1	O4(1)	O5(2)	O4(3)	O1(4)	O2(5)	O6(6)		
O4(1)	<b>1.898</b>	104.67	80.25	94.73	164.57	91.71		
O5(2)	3.016	<b>1.912</b>	101.89	158.64	83.78	93.87		
O4(3)	2.459	2.973	<b>1.917</b>	89.98	85.42	163.66		
O1(4)	2.852	3.822	2.754	<b>1.978</b>	79.50	76.44		
O2(5)	3.907	2.643	2.689	2.573	<b>2.044</b>	100.70		
O6(6)	2.912	2.974	4.029	2.560	3.232	<b>2.153</b>		
Ti2	O3(1)	O2(2)	O1(3)	O5(4)	O6(5)			
O3(1)	<b>1.735</b>	103.50	94.77	95.44	105.59			
O2(2)	2.838	<b>1.877</b>	89.18	97.85	149.81			
O1(3)	2.694	2.667	<b>1.921</b>	165.90	80.58			
O5(4)	2.785	2.940	3.912	<b>2.021</b>	87.32			
O6(5)	3.009	3.777	2.560	2.800	<b>2.035</b>			

Polyeder sowohl ein verhältnismässig kleiner Ti-O Abstand (1.735 Å), als auch ein besonders langer Ti-O Abstand (2.408 Å) auftritt. Der letztere wurde daher nicht in die Koordination des Ti(2) miteinbezogen. Die nach dem ECoN-Konzept berechneten effektiven Koordinationszahlen (CN) betragen für Ti(1) CN=5.6 und Ti(2) CN=4.5.

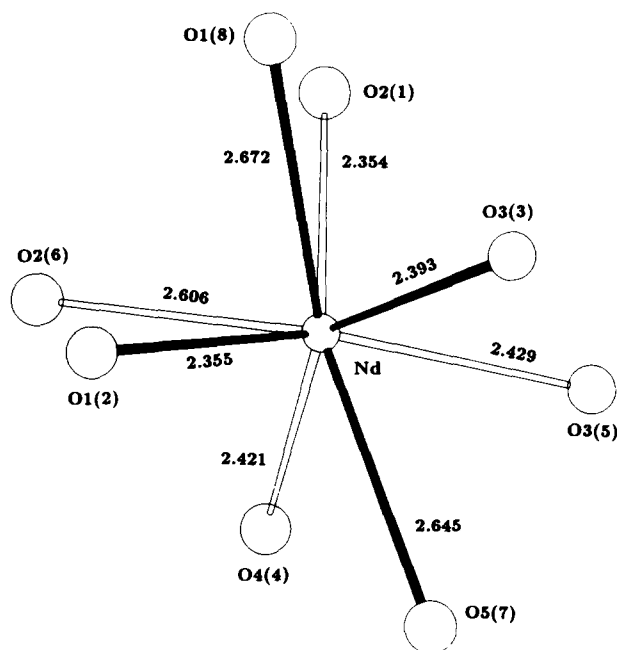


Abb. 6. Koordinationspolyeder um Nd (schematisch; Abstände in Å).

Das Nd–O-Polyeder (Abb. 6) lässt sich als stark verzerrtes quadratisches Antiprisma beschreiben. Die Nd–O Abstände liegen zwischen 2.354 und 2.672 Å. Der mittlere Nd–O Abstand beträgt 2.484 Å. Die nach dem ECoN-Konzept berechnete Koordinationszahl liegt bei 7.3.

In der Projektion der Struktur (längs [010]; Abb. 7) erkennt man ein zweidimensionales Netzwerk von (abwechselnd) kanten- und ecken-verknüpften  $\text{NdO}_8$  Polyedern entlang der *c*-Achse. Das Ti–O Polyedergerüst, welches sich zwischen zwei  $\text{NdO}_8$  Netzwerken befindet, wird von kanten- und eckenverknüpften  $\text{TiO}_6$ - bzw.  $\text{TiO}_5$ -Polyedern gebildet.

Durch die gleichzeitige Präsenz von 5- und 6-fach koordiniertem Titan in der  $\text{M-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ -Struktur bildet sie einen Übergang zwischen der  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Struktur [16, 17] (CN=6:  $\text{TiO}_6$  Oktaeder) und der  $\text{Nd}_2\text{TiO}_5$ -Struktur [18] (CN=5: trigonale Bipyramide). Die doch recht seltene quadratisch pyramidale Koordination der Ti(2)-Polyeder findet sich auch noch in der Verbindung  $\text{KNaTiO}_3$  [19].

Zur Überprüfung der Kristallstruktur von  $\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  wurden die Madelung Anteil der Gitterenergie (MAPLE)-Werte herangezogen. Nach Hoppe [20–22] sollte die Differenz zwischen den MAPLE-Werten der ternären Verbindung und der Summe der MAPLE-Werte der binären Komponenten nicht mehr als 1% betragen.

Für  $\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  berechnet sich ein Wert von 16 377.94 kcal mol<sup>-1</sup>. Als Vergleichswert aus den binären Komponenten  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (A-Typ) [23] und  $\text{TiO}_2$  (Rutil-Modifikation) [24] erhält man (MAPLE-Werte in kcal mol<sup>-1</sup>)

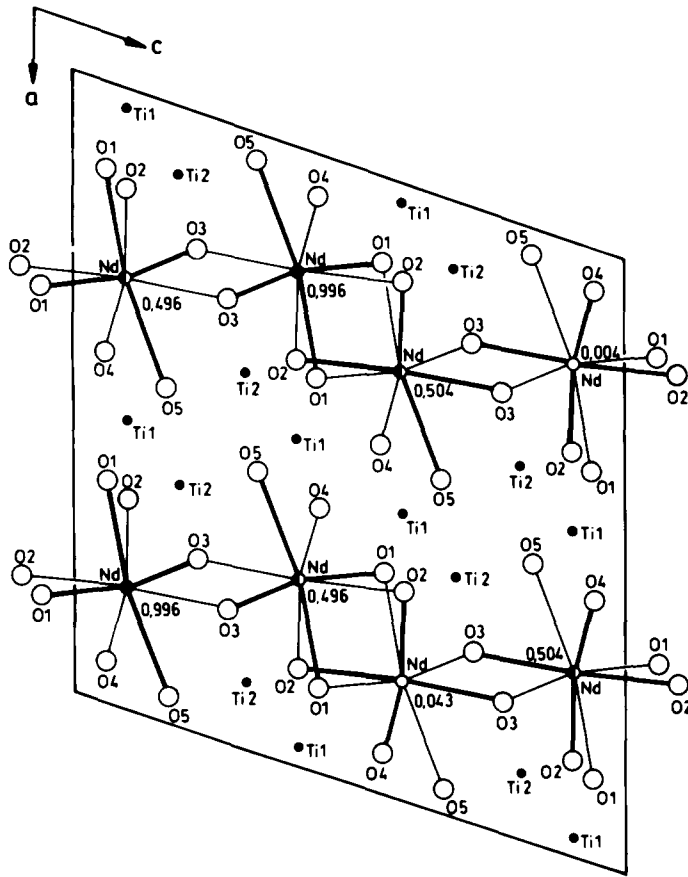


Abb. 7. Die Struktur von  $M\text{-Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  längs  $[010]$ : Verknüpfung der Nd-O Polyeder ( $y$ -Parameter der Nd-Atome angegeben; nach vorne gerichtete Bindungen fett).

$$1 \times \text{MAPLE}(\text{Nd}_2\text{O}_3) + 4 \times \text{MAPLE}(\text{TiO}_2) = \text{MAPLE}(\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11})$$

$$1 \times 3476.12 + 4 \times 3254.3 = 16\,493.32$$

Die Differenz der MAPLE-Werte

$$\Delta = \text{MAPLE}(\text{ternär}) - \sum \text{MAPLE}(\text{binär})$$

ist mit  $\Delta = 0.7\%$  in einem tolerierbaren Bereich (s. auch Lit. 25).

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie haben wir für die Unterstützung mit Sachmitteln zu danken. Herrn Dr. M. Serafin und G. Koch danken wir für die Messungen am Vierkreisdiffraktometer. Herrn U. Wilfer möchten wir für die technische Hilfe beim

Betrieb der Öfen, und Herrn Dr. G. Höfer (Heraeus-Quarzglasschmelze, Hanau) für die großzügige Überlassung von Quarzglas danken. Weiterhin gilt unser Dank Frau H. Geiss für ihre Hilfe bei den graphischen Arbeiten und Herrn M. Zahrt für die Arbeiten im Fotolabor.

## Literatur

- 1 J. B. McChesney und H. A. Sauer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 45(9) (1962) 416–422.
- 2 D. Kolar, S. Gaberscek, A. Barbulescu und B. Volavsek, *J. Less-Common Met.*, 60 (1978) 137–141.
- 3 D. Kolar, S. Gaberscek, B. Volavsek, H. S. Parker und R. S. Roth, *J. Solid State Chem.*, 38 (1981) 158–164.
- 4 M. German und L. M. Kovba, *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2*, 25(3) (1984) 276–278.
- 5 J. P. Guha und D. Kolar, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1 (1982) 312–313.
- 6 H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1962.
- 7 F. Queyroux, M. Huber und R. Collungues, *C. R. Acad. Sci.*, 270 (1970) 806–808.
- 8 N. Hübner und R. Gruehn, *Z. anorg. allg. Chemie*, 597 (1991) 93–102.
- 9 G. M. Sheldrick, *SHELXS-86 – Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen, Germany, 1986.
- 10 G. M. Sheldrick, *SHELX-76 – Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge, UK, 1976.
- 11 N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 39 (1983) 158–166.
- 12 D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 24 (1968) 321–324.
- 13 D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891–1898.
- 14 G. Meyer und J. Soose, *Programme zur Auswertung von Guinier-Simon-Aufnahmen*, Staatsexamensarbeit, Gießen, 1980.
- 15 R. Hoppe, *Z. Kristallogr.*, 150 (1979) 23–52.
- 16 M. Gasperin, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 31 (1975) 2129–2130.
- 17 K. Scheunemann und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37 (1975) 2261–2263.
- 18 K. Scheunemann und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35 (1973) 1091–1098.
- 19 R. Werthmann und R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chemie*, 523 (1985) 54–62.
- 20 R. Hoppe, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 52–63; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 95.
- 21 R. Hoppe, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 7–16; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 25.
- 22 R. Hoppe, *Izvesca, Jugoslav. Centr. Kristallogr. (Zagreb)*, 8 (1973) 21–35.
- 23 P. Aldebert und J. P. Traverse, *Mater. Res. Bull.*, 14 (1979) 303–323.
- 24 T. M. Sabine und C. J. Howard, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 38 (1982) 701–702.
- 25 N. Hübner, *Dissertation*, Gießen, in Vorbereitung.