

Letter

Zur Kenntnis von Eu_2TiO_5

Hk. Müller-Buschbaum und J.-P. Werner

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstr. 40–60, D-24098 Kiel (Deutschland)

(Eingegangen am 12. November 1993)

Verbindungen der Bruttoformel Ln_2TiO_5 kristallisieren in verschiedenen Bautypen. Eine der ältesten Untersuchungen ist eine Arbeit über La_2TiO_5 [1]. Der La_2TiO_5 -Typ wurde später durch Einkristallstrukturuntersuchungen an Nd_2TiO_5 [2], Y_2TiO_5 [3], und Gd_2TiO_5 [4] bestätigt. Die Einkristalluntersuchungen stimmen mit den älteren Ergebnissen an mikrokristallinem Material [5–7], soweit dies vergleichbar ist, überein. Der Aufbau von La_2TiO_5 zeichnet sich durch ein $[\text{La}_2\text{O}_5]^{4-}$ -Gerüst aus, in dessen Tunnelstruktur Ti^{4+} -Ionen eingelagert sind. Den Ti^{4+} -Ionen wurde eine trigonal bipyramidale Koordination zugeschrieben.

Für Eu_2TiO_5 wurde anstelle der orthorhombischen eine monokline Form beschrieben [8]. Ein weiterer Strukturtyp wird von Dy_2TiO_5 [9,10] gebildet, der trotz abweichender chemischer Zusammensetzung den

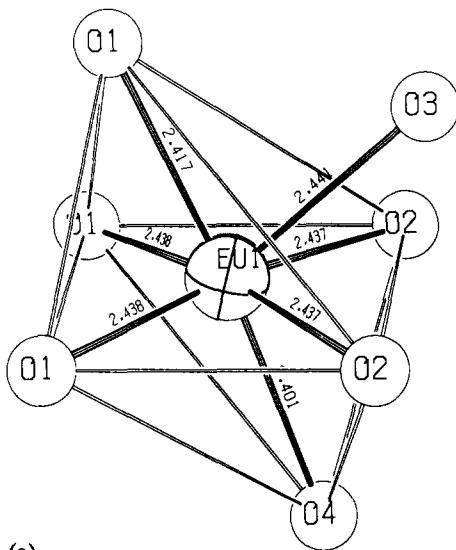
Pyrochloren ähnelt. Hochtemperaturreaktionen führten zu einer hexagonalen Form von Gd_2TiO_5 [4], mit bislang unbekanntem Aufbau.

Mit abnehmender Größe der Ln^{3+} -Ionen sinkt die Chancer, den La_2TiO_5 -Typ zu präparieren. Wird der Ionenradius deutlich kleiner als der des Lutetiums, bildet sich die Pseudobrookitstruktur, wie an Sc_2TiO_5 [11] gezeigt wurde. Für das mit Sc^{3+} vergleichbar große In^{3+} -Ion wurde schließlich In_2TiO_5 [12] synthetisiert, dessen Kristallstruktur eine Verwandtschaft zum La_2TiO_5 -Typ zugeschrieben wurde. Gleiches gilt für In_2VO_5 [12]. Eine der älteren Arbeiten führt an, daß bei Verbindungen des Typs La_2TiO_5 ein Übergang der trigonal bipyridalen Koordination von Ti^{4+} in eine tetragonal pyramidale beobachtbar ist [3]. Dieser Frage und der Symmetrie von Eu_2TiO_5 wurde im folgenden Beitrag nachgegangen.

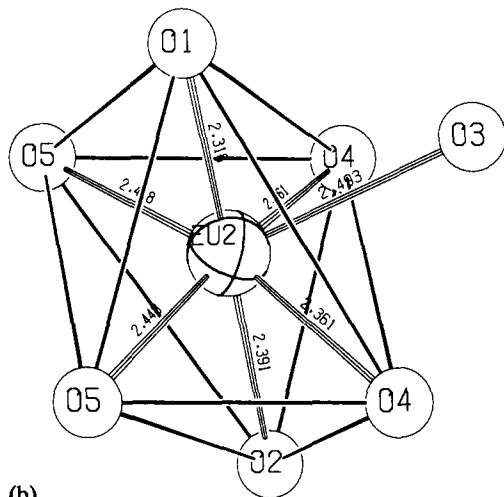
Zur Darstellung von Eu_2TiO_5 wurden Eu_2O_3 (Auer-Remy, 99,9%) und TiO_2 (Merck, LAB) im Verhältnis 1:1 innig vermischt und zu Tabletten von 10 mm Durchmesser und 5 mm Höhe verpreßt. Diese wurden zunächst an Luft bei 1000 °C 24 h vorgesintert und in gestapelter Form mit CO_2 -LASER-Energie auf Temperaturen oberhalb 1900 °C erhitzt. Das der LASER-Energie ausgesetzte Tablettenoberteil schmolz auf und wurde vom noch nicht erschmolzenen Material gegen

TABELLE 1. Kristallographische Daten und Meßbedingungen für Eu_2TiO_5 (Standardabweichungen in Klammern)

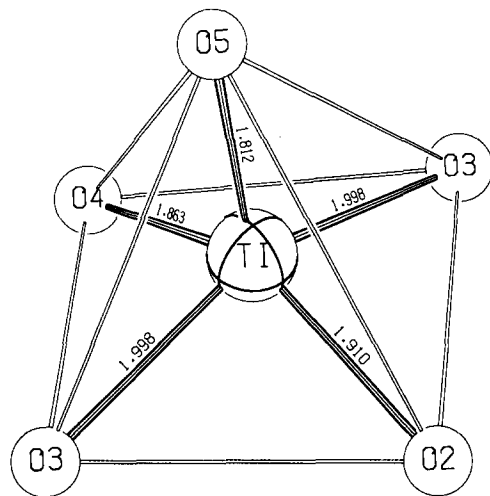
Gitterkonstanten (Å)	$a = 10,5358(11)$ $b = 11,3002(17)$ $c = 3,7771(5)$
Kristallsystem	orthorhombisch
Zellvolumen (Å ³)	449,69
Auslöschungen	$hkl, hk0$: alle $0kl$: $k+l=2n$ $h0l, h00$: $h=2n$ $0k0$: $k=2n$ $00l$: $l=2n$
Raumgruppe	D_{2h}^{16} - $Pnam$ (Nr. 62)
Formeleinheiten/Elementarzelle	$Z = 4$
Diffraktometer	4-Kreis, Siemens AED 2
Strahlung/Monochromator	MoK α /Graphit
2 θ -Bereich	$5^\circ < 2\theta < 70$
Schrittweite	0,03°
Zeit/Schritt	1,0–2,0 s, variabel
Meßmodus	background-peak-background
Korrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktor, Absorptionskorrektur EMPIR [16]
symmetrieunabhängige Reflexe	1078
berücksichtigte Reflexe	958 ($F_o > 6\sigma(F_o)$)
Verfeinerte Parameter	26
Gütefaktor	$R = 0,059$



(a)



(b)



(c)

Abb. 1. (a) bzw. (b) Einzelpolyeder von O^{2-} um Eu(1) bzw. Eu(2) und (c) Polyeder um Ti.

TABELLE 2. Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren für Eu_2TiO_5 (Standardabweichung in Klammern). In der Raumgruppe $D_{2h}^{16}-Pnam$ besetzen alle Atome die Punktlage (4c)

Atom	x	y	z	B (\AA^2)
Eu1	0,1366(1)	0,0582(1)	0,25	0,19(1)
Eu2	0,3908(1)	0,2209(1)	0,75	0,19(1)
Ti	0,1815(4)	0,3775(3)	0,25	0,30(4)
O1	0,0060(8)	0,1065(8)	0,75	0,71(7)
O2	0,2755(8)	0,0406(7)	0,75	0,30(6)
O3	0,2330(8)	0,3820(8)	0,75	0,72(7)
O4	0,2631(8)	0,2326(7)	0,25	0,29(6)
O5	0,0172(8)	0,3397(8)	0,25	0,79(7)

TABELLE 3. Interatomare Abstände (\AA) für Eu_2TiO_5 (Standardabweichungen in Klammern)

Eu1-O4	2.379(8)	Ti-O5	1.783(9)
Eu1-O1	2.392(9)	Ti-O4	1.849(9)
Eu1-O2	2.397(5) (2 \times)	Ti-O2	1.898(9)
Eu1-O1	2.400(5) (2 \times)	Ti-O3	1.966(3) (2 \times)
Eu1-O3	2.419(9)		
Eu2-O1	2.297(9)		
Eu2-O4	2.323(5) (2 \times)		
Eu2-O2	2.372(8)		
Eu2-O5	2.410(5) (2 \times)		
Eu2-O3	2.465(9)		

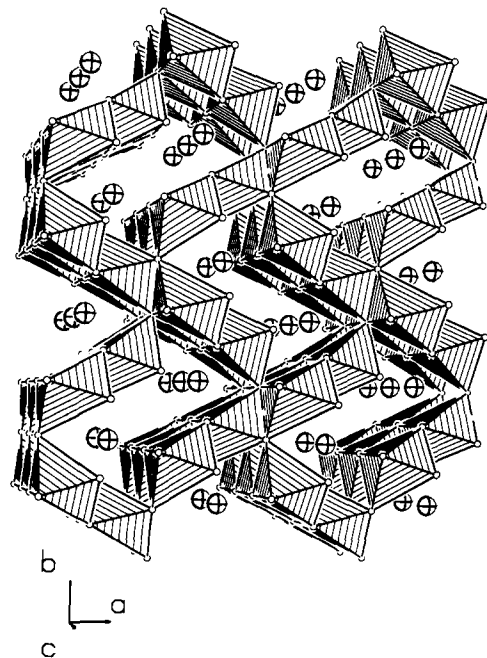


Abb. 2. Perspektivische Darstellung der Verknüpfung von $Eu(1)O_6$ - und $Eu(2)O_6$ -Oktaedern (schraffiert). Der siebte überlappende O^{2-} -Nachbar der Abb. 1a und 1b wurde zur besseren Übersicht nicht mitgezeichnet. Große Kugel mit Kreuz = Ti^{4+} , kleine offene Kugel = O^{2-} .

die ZrO_2 -Unterlage abgeschirmt (Eigentiegelmethode). Nach 15 min wurde durch Abschalten der Energiezufuhr die Temperatur rasch bis auf Raumtemperatur abgesenkt. Aus dem hochoverhitzten Teil der Tablette wurden bernsteinfarbene Einkristalle isoliert und mit energie-dispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) analytisch untersucht. Die standardfreie Auswertung der charakteristischen Röntgenfluoreszenz führte zu einem Verhältnis $Eu:Ti = 2:1$.

Mit Weissenbergaufnahmen und Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die kristallographischen Daten bestimmt. Diese sind gemeinsam mit den Meßbedingungen in Tabelle 1 zusammengefaßt. Mit dem Programm SHELX-76 [13] wurden die Parameter verfeinert. Die endgültigen Werte gibt Tabelle 2 wieder. Mit diesen Daten berechnen sich die in Tabelle 3 zusammengestellten wichtigsten Metall-Sauerstoff-Abstände.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, bilden die Polyeder von O^{2-} um Eu^{3+} eine Tunnelstruktur. Die Abbildungen 1a und 1b zeigen, daß beide Europiumlagen siebenfach koordiniert sind. Die Koordinationspolyeder leiten sich von einem Oktaeder ab, welches durch Deformation Platz für einen überkappenden Sauerstoff schafft. Eu^{3+} weist hier die für die großen Lanthanoidionen charakteristische Koordinationszahl $C.N. = 7$ auf, die in der monoklinen B-Form der Ln_2O_3 -Oxide, zu der auch Eu_2O_3 gehört, partiell durch Polyeder mit $C.N. = 6$ ersetzt wird. Abbildung 2 zeigt, in welcher Weise die EuO_7 -Polyeder verknüpfen. Im Prinzip entstehen Schichten aus je vier kantenverknüpften LnO_7 -Polyedern, die zu einer Tunnelstruktur vernetzt sind. Zum besseren Verständnis wurde der überkappende siebte O^{2-} -Nachbar der Lagen $Eu(1)$ bzw. $Eu(2)$ nicht mitgezeichnet, so daß in dieser vereinfachten Darstellung eine Oktaederblockstruktur resultiert. In die rechteckigen Tunnel sind die Ti^{4+} -Ionen eingelagert, die mit den O^{2-} -Ionen der Tunnelwände eine tetragonal pyramidale Koordination erhalten. Ein Einzelpolyeder um Ti^{4+} wird durch Abb. 1c wiedergegeben.

Vorliegende Untersuchung führt zu dem Ergebnis, daß die ältere Auffassung, Ti^{4+} sei trigonal bipyramidal koordiniert, zugunsten der tetragonal pyramidalen kor-

rigiert werden muß. Es kristallisiert nicht, wie früher vermutet [8] monoklin, sondern orthorhombisch.

Alle Rechnungen wurden auf den elektronischen Rechenanlagen VAX 8550 der Universität Kiel und IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [14,15] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57900 angefordert werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit wertvollen Sachmitteln.

Literatur

- 1 E.F. Bertaut und M. Guillen, *Bull. Soc. Fr. Ceram.*, 72 (1966) 57.
- 2 Hk. Müller-Buschbaum und K. Scheunemann, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35 (1973) 1091.
- 3 W.G. Mumme und A.D. Wadsley, *Acta Crystallogr.*, 24 (1968) 1327.
- 4 H.R. Freund, *Dissertation*, Universität Kiel, 1978.
- 5 J.L. Waring und S.J. Schneider, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 69A (1965) 255.
- 6 G.J. McCarthy, W.B. White und R. Roy, *J. Inorg. Chem.*, 8 (1964) 1236.
- 7 D. Ginsca und I. Popescu, *Bull. Soc. Roum. Phys.*, 40 (1939) 13.
- 8 G.J. McCarthy, W.B. White und R. Roy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 329.
- 9 P. Tiedemann und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, 520 (1985) 71.
- 10 M.A. Petrova, D.P. Romanov, R.M. Rakhmankulov, A.S. Novikova und R.G. Grebenshchikov, *Zhur. Neorg. Khim.*, 31 (1986) 1335.
- 11 J. Ito, *Am. Mineral.*, 56 (1971) 1105.
- 12 J. Senegas, J.-P. Manaud und J. Galy, *Acta Crystallogr.*, 31 (1975) 1614.
- 13 G.M. Sheldrick, SHELX-76, *Program for the Crystal Structure Determination*, Cambridge, 1976.
- 14 C.K. Johnson, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, TN, 1965.
- 15 K.B. Plötz, *Dissertation*, Universität Kiel, 1982.
- 16 N. Walker und D. Stuart, Empirical absorption program, *Acta Crystallogr.*, 39A (1983) 158.