

(ii) *Molécule de benzène*

Ces molécules sont entourées uniquement par des noyaux benzéniques deux à deux parallèles: 2 cycles phényles substitués (avec lesquels elles font un angle $\alpha=68^\circ$) et deux cycles phényles du noyau indane ($\alpha=88^\circ$). Leur organisation est analogue à celle des molécules dans la structure cristalline du benzène. L'agitation thermique particulièrement élevée (7 \AA^2) montre que ces molécules ne sont que très faiblement liées.

Cristaux de forme orthorhombique

L'organisation des molécules de cette forme diffère nettement de celle observée dans les cristaux de forme triclinique. Cette deuxième structure cristalline présente en particulier deux sortes de contacts latéraux (Fig. 5);

– contacts latéraux entre atomes de brome et hydrogène de deux molécules homologues par le plan de glissement *a*. Leur géométrie définie par les distances et angles suivants:

Molécule I

Angle C(5)–H(19)···Br(I) = $134^\circ 1$
Distance H(19)···Br(I) = $2,82 \text{ \AA}$

Molécule II

Angle C(6')–H(20')···Br(II) = $118^\circ 8$
Distance H(20')···Br(II) = $2,71 \text{ \AA}$

ne permet pas de penser que ces contacts ont valeur de liaisons.

– contacts latéraux entre atomes d'oxygène et hydrogène de deux molécules indépendantes:

Angle C(14')–H(24')···O(16) = 93°
Distance H(24')···O(16) = $2,49 \text{ \AA}$

Angle C(6)–H(20)···O(17') = 90°
Distance H(20)···O(17') = $2,66 \text{ \AA}$

Les molécules homologues par la translation *b* ne se recouvrent pas et, contrairement à la structure triclinique, aucun recouvrement n'existe entre molécules indépendantes. Dans ces conditions, bien que les contacts Br···H ne soient pas particulièrement courts, le cristal peut être décrit comme un empilement de 'fibres' formées soit de molécules I, soit de molécules II.

Références

- BOLTON, W. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 5–10.
CHASSEAU, D. (1971). Thèse, Bordeaux.
CHASSEAU, D., GAULTIER, J., HAUW, C. & JAUD, J. (1973a). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **276**, 661–664.
CHASSEAU, D., GAULTIER, J., HAUW, C. & JAUD, J. (1973b). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **276**, 751–753.
CHRISTENSEN, A. T. & THOM, E. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 581–586.
GAULTIER, J., GAY, R. & HAUW, C. (1969). *Rev. Chim. Thér.* **24**, 643–656.
GAULTIER, J., HAUW, C. & SCHVOERER, M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2199–2204.
GROTH, P. (1969). *Acta Chem. Scand.* **23**, 1076–1077.
MEDRUD, R. C. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 213–220.
MEUNIER, P., MENTZER, C. & MOLHO, D. (1954). *Presse Med.* **62**, 642–643.
RENK, E. & STOLL, W. C. (1968). *Prog. Rech. pharm.* **11**, 226–227.
SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600–604.
SUTOR, D. J. (1962). *Nature, Lond.* **195**, 68–69.
VALETTE, G. (1971). *Médicaments Organiques de Synthèse*, Tome IV (Masson), 191–207.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 1507

Herstellung und Struktur von BaTi₂Fe₄O₁₁ (R-Block)

VON FLORIAN HABEREY UND MIRCEA VELICESCU

Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik der Ruhr-Universität Bochum, 463 Bochum-Querenburg, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 27. August 1973; angenommen am 21. Februar 1974)

Starting from the *R* layer of the hexaferrite BaFe₁₂O₁₉, *R* was synthesized as a separate structure by substituting Ti⁴⁺ ions into Fe³⁺ sites. The ceramic reactions were studied by differential thermal analysis, thermogravimetry and X-ray diffraction. The structure belongs to the space group *P6₃/mmc* with $a_0=5.8432(5) \text{ \AA}$ and $c_0=13.604(2) \text{ \AA}$; the volume of the unit cell is $402.24(8) \text{ \AA}^3$.

Einleitung

Die Elementarzelle des in grossen Mengen kommerziell hergestellten permanentmagnetischen Hexaferrits BaFe₁₂O₁₉ (Raumgruppe *P6₃/mmc* mit $a_0=5,88 \text{ \AA}$ und

$c_0=23,20 \text{ \AA}$) besteht aus zwei *S*- und zwei *R*-Blöcken (Smit & Wijn, 1962; Townes, Fang & Perotta, 1967). *S*-Block (Fe₆³⁺O₈²⁻)²⁺ und *R*-Block (Ba²⁺Fe₆³⁺O₁₁²⁻)²⁻ sind elektrisch nicht neutral. Der *R*-Block enthält in der Nähe des Ba-Ions ein Fe-Ion in bipyramidaler

Koordination. Inwieweit diese Eisenposition zur uniaxialen magnetischen Kristallanisotropie des $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ beiträgt, ist bisher nicht geklärt; die Kenntnis ist jedoch für das Verständnis der permanentmagnetischen Eigenschaften von Bedeutung. Wir haben deshalb versucht, den die bipyramidale Position enthaltenden *R*-Block für sich zu synthetisieren. Dazu musste der *R*-Block bei Erhaltung des Sauerstoffgitters mit zwei zusätzlichen positiven Ladungen neutralisiert werden. Zur ersten Synthese haben wir unter Hintanstellen magnetischer Gesichtspunkte zwei der sechs dreiwertigen magnetisch aktiven Eisenionen durch zwei nichtmagnetische vierwertige Titanionen ersetzt, da diese etwa den gleichen Ionenradius (0,68 Å) aufweisen. $\text{BaTi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ erschien uns realisierbar mit einer Struktur, bei der nach Überlegungen bezüglich der Gittersymmetrie und der Koordinationsverhältnisse ein *R*-Block mit einem um die [100]-Achse um 180° gedrehten *R*-Block (**R*) kombiniert ist. Die sich ergebende Raumgruppe ist dann $P6_3/mmc$.

Herstellung

Für die Herstellung der Proben wurden BaCO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und TiO_2 (Anatas) im stöchiometrischen Verhältnis 1:2:2 eingewogen. Nach 1-stündigem Mahlen im Wolframkarbidbecher unter Methanol wurde der Reaktionsverlauf der Mischung mittels DTA/TG/DTG-Analyse untersucht. Aufgrund der Thermoanalysen, die durch Guinier-Röntgenaufnahmen und auflichtmikroskopische Untersuchungen ergänzt wurden, ergab sich Folgendes: Bei einem zeitlinearen Aufheizen mit 20 Grad/min, Fig. 1, erfolgt ab 670°C eine Gewichtsabnahme um 6,5% durch Bildung der Zwischenphase BaTiO_3 aus BaCO_3 und TiO_2 unter CO_2 -Abspaltung. Während des Ablaufs dieses Prozesses zeigen die noch nicht umgesetzten Reste des BaCO_3 Strukturumwandlungen, die in der DTA-Kurve bei 815°C und 970°C endotherm angezeigt werden. Die BaTiO_3 -Bildung ist oberhalb 1000°C im wesentlichen abgeschlossen, was nicht nur aus Guinier-Aufnahmen an abgeschreckten Proben, sondern auch aus der TG/DTG-Kurve zu folgern ist. Bis etwa 1200°C bilden sich weitere Zwischenphasen, die auf den Guinier-Aufnahmen nachzuweisen sind. Beim zeitlinearen Aufheizen bildet sich ab 1300°C das einphasige Reaktionsprodukt $\text{BaTi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$, dessen Bildung deutlich endotherm in der DTA-Kurve mit einem Maximum bei 1310°C ausgeprägt ist. Röntgenaufnahmen von Proben, die von Temperaturen unterhalb und oberhalb dieses Maximums abgeschreckt wurden, zeigen, dass dieses Maximum bei 675°C ist auf den Néel-Übergang des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zurückzuführen; bei 815°C wandelt sich das orthorhombische BaCO_3 in eine hexagonale Phase endotherm um, bei 970°C geht das restliche noch nicht reagierte hexagonale BaCO_3 in eine kubische Struktur über, was durch ein schwaches endothermes Maximum zu erkennen ist (Haberey, Kockel & Velicescu, 1973; Haberey, Kuncl & Velicescu, 1973). Die Bildung von $\text{BaTi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ ist bei 1310°C deutlich endotherm angezeigt; oberhalb 1350°C zerfällt es endotherm in mehrere Phasen.

Bildungstemperatur (1310°C) liegt. DTA-Versuche haben gezeigt, dass bei einer Sintertemperatur von 1250°C die *R*-Bildung mit einer Verzögerung von 5 min ebenso scharf endotherm einsetzte wie in Bild 1 bei 1310°C. Beim Abkühlen danach waren keine thermischen Effekte und keine Gewichtsänderungen mehr zu beobachten. Die abgekühlte Probe ist einphasig und hat, da ausser der 6,5%-Gewichtsabnahme durch CO_2 -Abgasung keine Gewichtsänderungen auftraten, die chemische Zusammensetzung $\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$. Die Einphasigkeit konnte polarisationsmikroskopisch geprüft werden, geht aber auch daraus hervor, dass bei der Indizierung keine Fremdlinien verblieben und mit dem Auftreten amorpher Phasen in diesem System nicht zu rechnen ist. Für die weiteren Untersuchungen wurden die Proben wie oben eingewogen und gemischt, jedoch zur besseren Homogenität als Presslinge bei 1150°C vorgesintert, erneut zwei Stunden in Wasser aufgemahlen und anschliessend bei 1250°C zwei Stunden fertiggesintert; die Abkühlung erfolgte langsam im Ofen.

Struktur

Die Strukturanalyse wurde mit polykristallinem Material durchgeführt, da keine für Einkristallaufnahmen geeigneten Kristalle präpariert werden konnten. Bei der Strukturanalyse wurde von der Struktur des *R*-Blocks im $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ und von der angenommenen Stapelordnung **RR* ausgegangen. Auf der Basis dieses Modells wurden die *d*-Werte der Röntgeninterferenzen für eine hexagonale Elementarzelle mit von $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ abgeleiteten Gitterparametern $a_0 = 5,88 \text{ \AA}$ und $c_0 =$

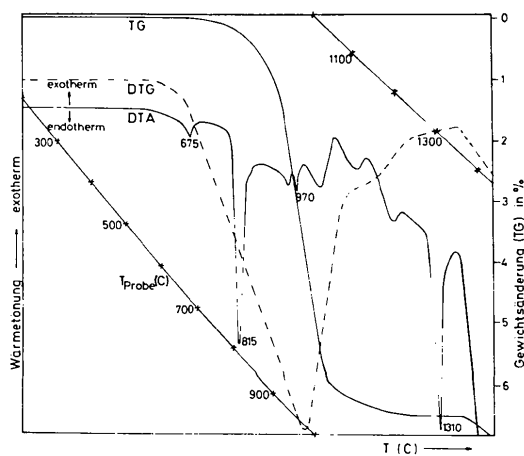


Fig. 1. Thermogramm der Mischung $\text{BaCO}_3 + 2x\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{TiO}_2$, 20°/min. Das endotherme Maximum bei 675°C ist auf den Néel-Übergang des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zurückzuführen; bei 815°C wandelt sich das orthorhombische BaCO_3 in eine hexagonale Phase endotherm um, bei 970°C geht das restliche noch nicht reagierte hexagonale BaCO_3 in eine kubische Struktur über, was durch ein schwaches endothermes Maximum zu erkennen ist (Haberey, Kockel & Velicescu, 1973; Haberey, Kuncl & Velicescu, 1973). Die Bildung von $\text{BaTi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ ist bei 1310°C deutlich endotherm angezeigt; oberhalb 1350°C zerfällt es endotherm in mehrere Phasen.

0,6 · 23,20 Å = 13,92 Å berechnet. Der Vergleich von beobachteten und berechneten *d*-Werten zeigte eine so gute Übereinstimmung, dass die Linien indiziert und die Gitterkonstanten verfeinert werden konnten. Die verfeinerten Werte *a*₀ = 5,8432 (5) Å und *c*₀ = 13,604 (2) Å liegen nahe bei den vom BaFe₁₂O₁₉ abgeleiteten. Durch Röntgendiffraktometeraufnahmen von Texturpräparaten, die aus BaTi₂Fe₄O₁₁-Pulver durch magnetische Ausrichtung zwecks Untersuchung der magnetischen Anisotropie hergestellt wurden, konnte überdies gezeigt werden, dass bei geeigneter Ausrichtung die Intensität genau der Reflexe 00.*l* mit *l* = 2*n* ver-

Tabelle 1. Ionenlagen von 2(BaTi₂Fe₄O₁₁), Raumgruppe P6₃/mmc nach International Tables for X-ray Crystallography (1965)

Ion	Lage	Parameter		
		x	y	z
Ba ²⁺	2(c)	1/3	2/3	1/4
O ²⁻	12(k)	1/6	2/6	1/2
O ²⁻	6(h)	2/6	1/6	1/4
O ²⁻	4(f)	1/3	1/3	1/2
(Ti ⁴⁺ , Fe ³⁺)	4(e)	0	0	1/6
(Ti ⁴⁺ , Fe ³⁺)	6(g)	1/3	0	0
(Ti ⁴⁺ , Fe ³⁺)	2(d)	1/3	2/3	3/4

Tabelle 2. Pulverdiagramm von BaTi₂Fe₄O₁₁, Pulverdiffraktometer, Fe Kα

Interferenzen <1 wurden nur auf lang belichteten Guinier-Aufnahmen beobachtet. Die unbefriedigende Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Intensitäten der Reflexe 10.4 und 11.2 muss auf Textureffekte zurückgeführt werden.

<i>hkl</i>	<i>d</i> _{beob}	<i>d</i> _{ber}	<i>I</i> _{ber} / <i>I</i> ₀	<i>I</i> _{beob} / <i>I</i> ₀
00.2	6,80	6,80	5	> 1
01.0	5,07	5,06	2	> 1
10.1	4,74	4,74	12	15
00.4	3,40	3,40	30	44
01.3	3,38	3,38	6	
11.0	2,92	2,92	40	38
10.4	2,82	2,82	54	100
11.2	2,68	2,68	100	79
20.0	2,53	2,53	4	> 1
02.1	2,49	2,49	3	> 1
10.5	2,40	2,40	3	> 1
20.2	2,37	2,37	36	46
00.2	2,27	2,27	1	< 1
11.4	2,22	2,22	3	50
20.3	2,21	2,21	37	
01.6	2,07	2,07	13	10
20.4	2,03	2,03	0,3	< 1
12.0	1,915	1,913	0,6	< 1
12.1	1,895	1,894	3	< 1
02.5	1,855	1,853	2	< 1
21.2	1,845	1,841	0,5	< 1
10.7	1,817	1,814	2	< 1
11.6	1,791	1,791	7	10
21.3	1,762	1,762	3	< 1
00.8	1,700	1,700	5	16
20.6	1,689	1,688	79	66
30.0	1,687	1,687	10	
12.4	1,667	1,667	30	37
30.2	1,637	1,637	30	20
10.8	1,610	1,612	14	< 1
12.5	1,565	1,565	2	< 1
20.7	1,543	1,541	1	< 1
11.8	1,470	1,470	1	< 1
12.6	1,464	1,462	12	39
22.0	1,461	1,461	53	
10.9	1,453	1,448	1	< 1
13.0	1,405	1,403	0,3	< 1
13.1	1,398	1,396	2	< 1
21.7	1,364	1,363	2	< 1
30.6	1,353	1,353	4	< 1
22.4	1,343	1,342	20	10

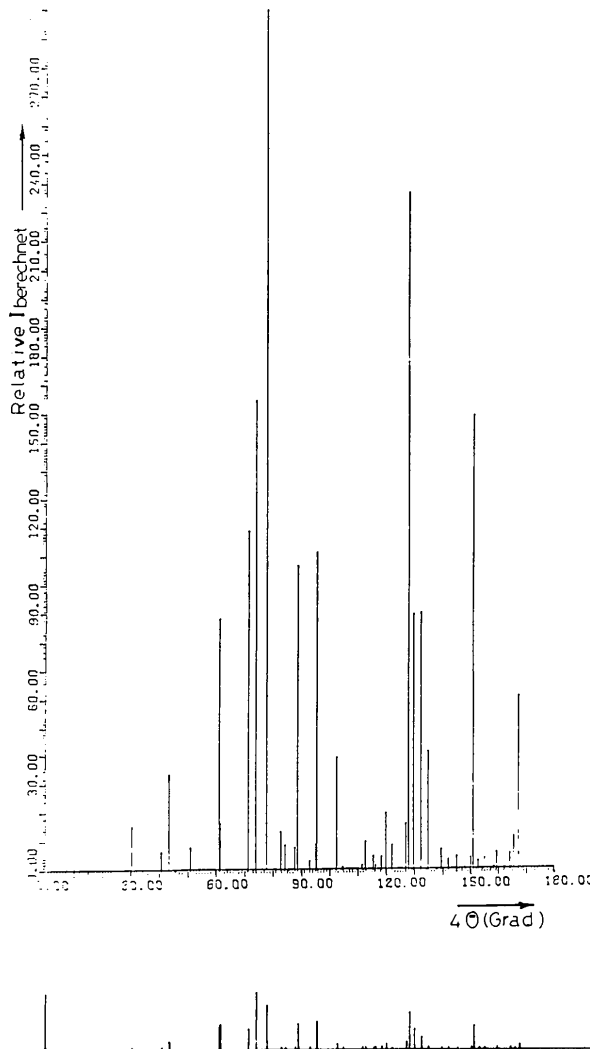


Fig. 2. Guinieraufnahme von BaTi₂Fe₄O₁₁, aufgenommen mit Co Kα-Strahlung. Zum Vergleich ist das mit den in Tabelle 1 angegebenen Atomlagen berechnete Spektrum im gleichen 4θ-Masstab mit angegeben. Die Intensitäten wurden berechnet zu *I*_{calc}/*I*₀ = *HPLG*|*F*_c|², wobei *PLG* für eine Guinier-Kamera, Modell II, Enraf-Nonius, Holland nach Sagel (1958) eingesetzt wurde (*H* = Flächenhäufigkeitsfaktor, *P* = Polarisationsfaktor, *L* = Lorentzfaktor, *G* = geometrischer Faktor).

stärkt wird, wodurch deren richtige Indizierung bestätigt wird. Unter Zugrundelegung der in Tabelle 2 angegebenen Indizierung ergeben sich die Raum-

gruppen $P6_3/mmc$ und $P6_3mc$. Da aus den Überlegungen in der Einleitung die Raumgruppe $P6_3/mmc$ erhalten werden sollte, wird ein Strukturvorschlag in dieser Raumgruppe gemacht.

In einem weiteren Schritt wurden auch die erwarteten Atomlagen mitberücksichtigt, und damit die Intensitäten des Guinierspektrums berechnet. Fig. 2 zeigt die Guinieraufnahmen von $\text{BaTi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ und das mit den in Tabelle 1 angegebenen Ionenlagen berechnete Spektrum. Bei der Berechnung wurde davon ausgegangen, dass die Eisen- und Titanionen statistisch auf den angegebenen Plätzen ohne Koordinationspräferenz verteilt sind. Es wurden deshalb für diese 12 Positionen die Atomformfaktoren von Mangan benutzt. Intensitätsberechnungen mit geordneter Fe/Ti-Verteilung ergaben keine eindeutigen Verbesserungen. In Tabelle 2 sind die beobachteten und berechneten Intensitäten zusammengestellt. Die experimentell an einem Pressling pyknometrisch bestimmte Dichte von $4,80 \text{ g cm}^{-3}$ liegt unter der mit den obigen Werten berechneten Röntgendichte von $5,21 \text{ g cm}^{-3}$. Die Abweichung von 8% ist für Oxidkeramik üblich.

Fig. 3 zeigt die zentrosymmetrische Elementarzelle der Struktur $*RR$. Die Sauerstofflagen liegen parallel zur Ebene $(00.l)$ in der Höhe $Z = \frac{1}{12}, \frac{3}{12}, \frac{5}{12}, \frac{7}{12}, \frac{9}{12}, \frac{11}{12}$. In der Höhe $Z = \frac{3}{12}$ und $\frac{9}{12}$ ist je ein Sauerstoffion durch ein Bariumion ersetzt. In den gleichen Schichten befinden sich die Metallionen M in bipyramidaler $2(d)$ -Position mit M-O $1,69 \text{ \AA}$ ($3 \times$) und $2,27 \text{ \AA}$ ($2 \times$); es ist anzunehmen, dass diese aus zwei über eine gemeinsame Fläche verknüpften Tetraedern bestehende Position ähnlich wie im Ba-Hexaferrit zeitlich alternierend aus dem Zentrum in Richtung der c -Achse verschoben ist (Rensen & van Wieringen, 1969). Die restlichen Metallionen befinden sich auf zwei verschiedenen Oktaederlücken: $4(e)$ und $6(g)$ mit M-O $2,03 \text{ \AA}$.

Eine Verfeinerung der Atomparameter – wobei leichte Verzerrungen der Oktaeder zu erwarten sind – ist mit den vorliegenden Röntgenpulverdaten nicht möglich. Die gefundene Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten berechtigt jedoch zu der Annahme, dass das zugrunde gelegte Strukturmodell prinzipiell richtig ist.

Wir danken Herrn Professor Dr. K. Sahl für die anregenden Diskussionen, Herrn Dipl.-Phys. Y. Khan für die Intensitätsberechnung, Herrn Dr. A. Kockel für die Verfeinerung der Gitterkonstanten, Herrn Kuncl für die DTA-Messungen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

HABEREY, F., KOCKEL, A. & VELICESCU, M. (1973). *Int. J. Magnet.* **5**, 161–168.

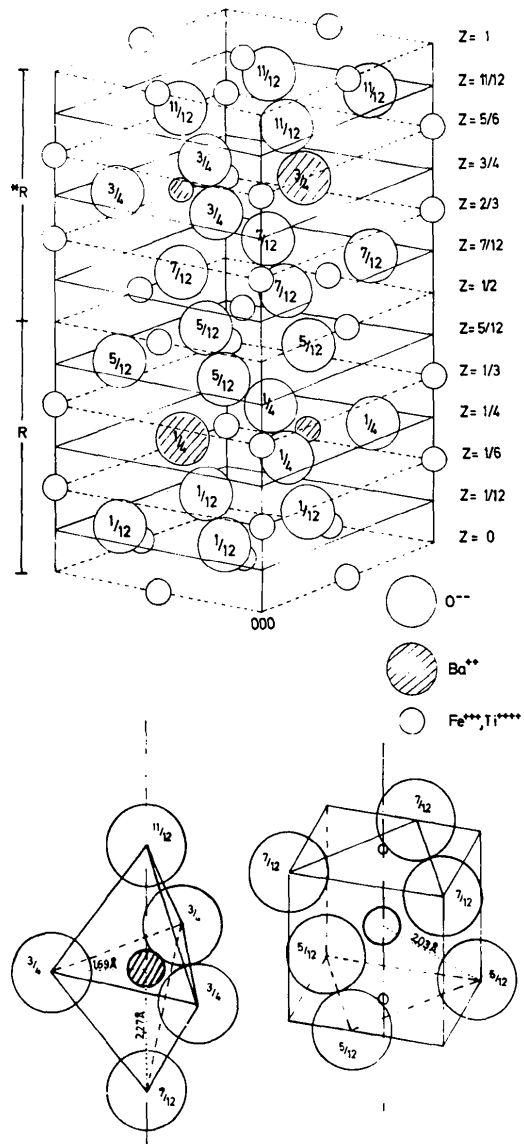


Fig. 3. Elementarzelle des hexagonalen $\text{BaTi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$. Die (Fe,Ti)-Ionen in bipyramidaler Position sind schraffiert. Getrennt herausgezeichnet ist eine bipyramidale $2(d)$ -Lage ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}$) sowie eine oktaedrische $6(g)$ -Lage ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$).

HABEREY, F., KUNCL, K. & VELICESCU, M. (1973). *Linseis J.* No. 1, 6–10.

International Tables for X-ray Crystallography (1965). Bd. I, S. 304–305. Birmingham: Kynoch Press.

RENSSEN, J. G. & VAN WIERINGEN, J. S. (1969). *Solid State Commun.* **7**, 1139–1141.

SAGEL, K. (1958). *Tabellen zur Strukturanalyse*, S. 77–80. Berlin: Springer Verlag.

SMIT, J. & WIJN, H. P. J. (1962). *Ferrite*. Eindhoven: Centretex.

TOWNES, W. D., FANG, J. H. & PERROTTA, A. J. (1967). *Z. Kristallogr.* **125**, 437–449.