

Neue Lanthanoidmagnetoplumbite:
LaFe₁₁AlO₁₉, SmFe₄Al₈O₁₉ und Eu_{0,83}Fe₂Al₁₀O₁₉

Ulrich Schwanitz-Schüller und Hanskarl Müller-Buschbaum*

Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel,
D-2300 Kiel, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 4. März 1982. Angenommen 23. März 1982)

New Rare Earth Magnetoplumbites:

A: LaFe₁₁AlO₁₉, **B:** SmFe₄Al₈O₁₉, and **C:** Eu_{0,83}Fe₂Al₁₀O₁₉

New compounds of magnetoplumbite structure with rare earth-ions were prepared by solid state reactions and determined by X-ray single crystal work. They crystallize in space group D_{6h}^4 -P6₃/mmc with **A:** $a = 582.6$, $c = 2283$; **B:** $a = 563.4$, $c = 2208$; **C:** $a = 565.8$, $c = 2218$ pm. The distribution of Fe and Al to the metal positions were determined and the thermal ellipsoids of the metal positions are discussed.

(*Keywords:* Aluminium; Crystal Structure; Iron; Oxygen; Rare Earth)

Einleitung

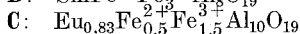
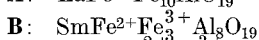
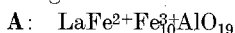
Magnetoplumbite der Formel $MO \cdot 6 Me_2O_3$ ($M = Pb, Ba, Sr, Ca$; $Me = Fe, Al, Ga, Mn, Cr$) sind in der Vergangenheit mehrfach untersucht worden¹⁻⁵. Hierbei ging es neben der Synthese dieser Verbindungen um die Verteilung der dreiwertigen Metallionen auf fünf verschiedene Punktlagen mit teilweise statistischer Besetzung. Kürzlich wurde entdeckt⁶, daß sich die Magnetoplumbitstruktur auch dann ausbildet, wenn das zweiwertige große Metallion gegen ein Lanthanoidion ersetzt wird. Bei den strukturell verwandten β -Tonerden (z. B. NaAl₁₁O₁₇) war ein solcher Wertigkeitswechsel zu Verbindungen wie Ba₂Fe₁₁Al₁₁O₃₄⁷ bereits früher gelungen, wenn ein äquivalenter Anteil von Fe²⁺ in die Verbindungen eingebaut wurde. Dies gilt genauso für die Lanthanoidmagnetoplumbite. Nach der bisher vorliegenden Untersuchung an NdFe_{7,5}Al_{4,5}O₁₉⁶ scheint es weiterhin notwendig, daß für die Existenz dieser Verbindungen Al³⁺ zugegen sein muß. Diese Beob-

achtung erklärt zugleich, weshalb es *Bertaut*⁸ nicht gelang, im Magnetoplumbit $\text{Ba}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ Ba^{2+} -Ionen gegen Nd^{3+} -Ionen zu ersetzen.

In der hier vorliegenden Untersuchung wurde dieser Frage auch in bezug auf andere Lanthanoidionen nachgegangen.

Experimenteller Teil

Für die Synthese von Lanthanoidmagnetoplumbiten wurden La_2O_3 bzw. Sm_2O_3 oder Eu_2O_3 mit $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ innig vermengt und zu Tabletten von etwa 10 mm \varnothing und 15 mm Höhe verpreßt. Diese wurden im Korundschiffchen unter Reinstargon auf 1450 °C (Silitrohrfen) erhitzt. Beim Anschmelzen der Tabletten reagierten diese mit der Korundunterlage und bildeten nur an dieser Stelle die erwünschten hexagonalen Plättchen der gesuchten Magnetoplumbite. Hiermit wurde die frühere Beobachtung, daß Al^{3+} zugegen sein muß, bestätigt. Homogene Präparate erhält man, wenn man den Reaktionsmischungen grob pulverisierten Korund zugibt. Daher wurden unterschiedliche stöchiometrische Reaktionsansätze ($\text{Ln}_2\text{O}_3:\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:10:2; 1:6:6$ und $1:2:10$) in Tablettenform unter Argonatmosphäre langsam bis auf 1450 °C aufgeheizt und 24 h bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen lassen sich rotbraune hexagonale Plättchen isolieren, die einwandfreie Röntgenbeugungsmuster ergeben. Infolge der langen Reaktionszeit oxidierte offenbar der Restgehalt an O_2 im Reinstargon Fe^{2+} zu Fe^{3+} , welches mit Al^{3+} in die Magnetoplumbite eingebaut wird. Nahezu unabhängig von den vorgegebenen Reaktionsansätzen bildeten sich Einkristalle folgender Zusammensetzung, die künftig mit **A**, **B** und **C** abgekürzt werden.



Die analytische Untersuchung der isolierten Einkristalle erfolgte nach der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzmethode (Elektronenmikroskop Jeol T 200, ED-System PGT-III). Durch diese Technik konnten gleiche Einkristalle analytisch und röntgenographisch untersucht werden.

Die röntgenographische Untersuchung erfolgte mit Film- und Diffraktometermethoden (*Weissenberg*-, Precession- und Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100) mit MoK_α -Strahlung.

Ergebnisse

Die Gitterkonstanten der hexagonal kristallisierenden Verbindungen lauten:

$$\text{A: } a = 582,6 \quad c = 2283 \text{ pm}$$

$$\text{B: } a = 563,4 \quad c = 2208 \text{ pm}$$

$$\text{C: } a = 565,8 \quad c = 2218 \text{ pm.}$$

Aus den systematisch beobachtbaren Reflexen $[(hkl) \text{ und } (hh0l)]$ alle vorhanden, $(hh2hl)$ mit $l = 2n$] erhält man die charakteristischen Raumgruppen C_{6v}^4 — $\text{P}6_3\text{mc}$, D_{3h}^4 — $\text{P}6_2\text{c}$ und D_{6h}^4 — $\text{P}6_3/\text{mmc}$. In Verbindung mit der Strukturverfeinerung konnten die niedersymmetri-

Tabelle 1. *Strukturparameter und isotrope Temperaturfaktoren für LaFe²⁺Fe₁₀³⁺AlO₁₉ (Verbindung A). In der Raumgruppe D_{6h}⁴—P6₃/mmc sind folgende Punktlagen besetzt (Standardabweichungen in Klammern)*

| | Lage | x | y | z | B[Å ²] |
|------|----------------------|------------|------------|------------|--------------------|
| La | (2 d) | 0,3333 | 0,6667 | 0,75 | 1,67 (6) |
| Me 1 | (2 a) | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,17 (8) |
| Me 2 | (2 b) | 0,0 | 0,0 | 0,25 | 0,54 (10) |
| Me 3 | (4 f ₁) | 0,3333 | 0,6667 | 0,0273 (2) | 0,47 (6) |
| Me 4 | (4 f ₂) | 0,3333 | 0,6667 | 0,1895 (2) | 0,21 (5) |
| Me 5 | (12 k) | 0,1680 (4) | 0,3360 (8) | 0,8911 (1) | 0,40 (2) |
| 01 | (4 e) | 0,0 | 0,0 | 0,151 (1) | 0,88 (36) |
| 02 | (4 f) | 0,333 | 0,667 | 0,946 (1) | 0,61 (29) |
| 03 | (6 h) | 0,186 (3) | 0,372 (6) | 0,25 | 1,62 (39) |
| 04 | (12 k ₁) | 0,156 (2) | 0,311 (4) | 0,055 (1) | 0,70 (16) |
| 05 | (12 k ₂) | 0,506 (2) | 0,011 (4) | 0,154 (1) | 0,31 (12) |

Tabelle 2. *Statistische Verteilung von Fe und Al auf die Metallpunktlagen (vgl. Tab. 1) für A: LaFe₁₁AlO₁₉, B: SmFe₄Al₃O₁₉ und C: Eu_{0,83}Fe₂Al₁₀O₁₉*

| | (2 d) | (2 a) | (2 b) | (4 f ₁) | (4 f ₂) | (12 k) |
|-----------|---------|-----------------|-----------------|---------------------|---------------------|--------------|
| A: | La | 3/2 Fe + 1/2 Al | 3/2 Fe + 1/2 Al | 4 Fe | 4 Fe | 11 Fe + 1 Al |
| B: | Sm | 2 Al | 1 Fe + 1 Al | 3 Fe + 1 Al | 2 Fe + 2 Al | 2 Fe + 10 Al |
| C: | 0,83 Eu | 2 Al | 1 Fe + 1 Al | 2 Fe + 2 Al | 1 Fe + 3 Al | 3 Fe + 9 Al |

schen Raumgruppen ausgeschlossen werden, d. h. die Verbindungen **A**, **B** und **C** gehören zur Raumgruppe D_{6h}⁴—P6₃/mmc mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Mit 471, 318 und 282 symmetrieunabhängigen Reflexen ($F_0 > 4 \cdot \sigma F_0$) für **A**, **B** und **C** wurden die Lageparameter, Temperaturfaktoren und die statistische Metallverteilung bestimmt. Aus Gründen der besseren Übersicht werden in Tabelle 1 nur die Lageparameter für Verbindung **A** wiedergegeben, die sich nur wenig von denen der Verbindungen **B** und **C** unterscheiden.

Tab. 2 stellt für die Verbindungen **A**, **B** und **C** die Besetzung der in Tab. 1 aufgeführten Punktlagen mit Fe und Al zusammen. Bei isotroper Verfeinerung der Temperaturfaktoren haben die Gütefaktoren ohne weitere Korrekturen folgende Werte:

A: $R = 0,096$; **B:** $R = 0,11$ und **C:** $R = 0,069$. Entsprechende Verfeinerungen der anisotropen Temperaturfaktoren zeigen für zwei Me-

Tabelle 3. *Anisotrope Temperaturfaktoren der Metallpunktlagen für LaFe²⁺Fe₁₀³⁺AlO₁₉ (Standardabweichungen in Klammern). Die Temperaturfaktoren wurden unter Zugrundelegung folgender Formel berechnet: $\exp [2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$*

| | | $U_{11} = U_{22} = 2 U_{12}$ | U_{33} | $U_{23} = 2 U_{13}$ |
|------|---------------------|------------------------------------|-------------|---------------------|
| La | (2 d) | 0,0261 (12) | 0,0121 (12) | 0,0 |
| Me 1 | (2 a) | 0,0017 (14) | 0,0007 (21) | 0,0 |
| Me 2 | (2 b) | 0,0017 (15) | 0,0392 (46) | 0,0 |
| Me 3 | (4 f ₁) | 0,0047 (10) | 0,0071 (16) | 0,0 |
| Me 4 | (4 f ₂) | 0,0035 (9) | 0,0026 (12) | 0,0 |
| Me 5 | (12 k) | $U_{11} = 0,0040$ (5) | 0,0073 (6) | -0,0016 (14) |
| | | $U_{22} = 0,0033$ (7) = $2 U_{12}$ | | |

Tabelle 4. *Interatomare Abstände [Å] für A: LaFe₁₁AlO₁₉, B: SmFe₄Al₈O₁₉ und C: Eu_{0,83}Fe₂Al₁₀O₁₉ (aus den Standardabweichungen der Atomkoordinaten ergeben sich Standardabweichungen der Abstände $\sigma \leq 0,001$ Å)*

| | A | B | C |
|---------|-------|-------|-------------|
| Ln-05 | 2,732 | 2,686 | 2,681 (6 ×) |
| -03 | 2,920 | 2,815 | 2,896 (6 ×) |
| Me 1-04 | 2,005 | 1,889 | 1,890 (6 ×) |
| Me 2-03 | 1,876 | 1,845 | 1,819 (3 ×) |
| -01 | 2,265 | 2,206 | 2,207 (2 ×) |
| Me 3-02 | 1,858 | 1,861 | 1,901 |
| -04 | 1,899 | 1,871 | 1,885 (3 ×) |
| Me 4-05 | 1,921 | 1,897 | 1,910 (3 ×) |
| -03 | 2,030 | 1,940 | 1,979 (3 ×) |
| Me 5-05 | 1,932 | 1,828 | 1,843 (2 ×) |
| -01 | 1,947 | 1,873 | 1,888 |
| -04 | 2,058 | 1,976 | 1,979 (2 ×) |
| -02 | 2,085 | 1,979 | 1,984 |

tallpositionen nennenswerte Anisotropien, die hier für Verbindung A in Tab. 3 wiedergegeben werden. Die Gütefaktoren verbessern sich dabei auf A: $R = 0,086$, B: $R = 0,10$ und C: $R = 0,061$.

In der Diskussion wird auf das anisotrope Schwingungsverhalten eingegangen.

Die wichtigsten Metall-Sauerstoffabstände sind in Tab. 4 zusammengestellt. Ein Vergleich berechneter Strukturdaten mit beobachteten Daten ist an anderer Stelle veröffentlicht⁹.

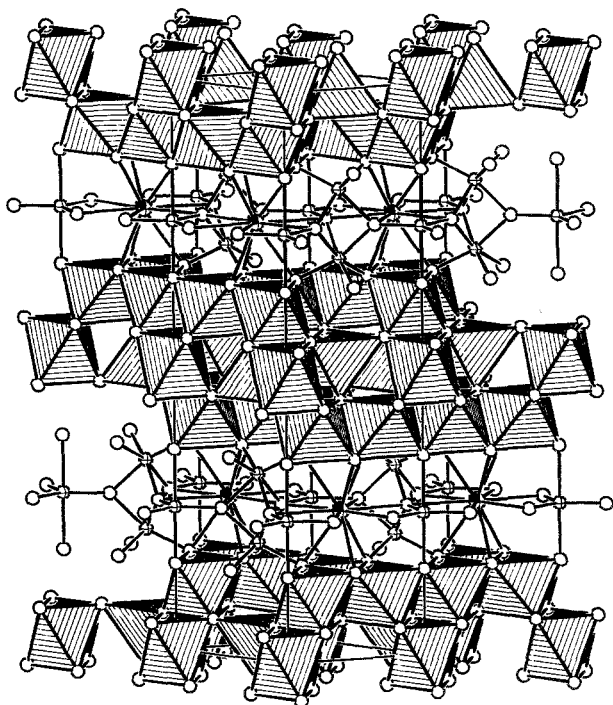


Abb. 1

Diskussion

Die Strukturbestimmung der Verbindungen **A**, **B** und **C** ergibt, daß diese zum Magnetoplumbittyp gehören. Der Aufbau dieser Kristallstruktur ist durch eine dichte Packung von Sauerstoffionen gekennzeichnet. Charakteristischer ist jedoch die in Abb. 1 gewählte Zerlegung in Bereiche kubisch dichter Packung (schraffierte Spinellblöcke) und Bereiche hexagonal dichter Packung (Zwischenschichten). In den Spinellblöcken haben die Metallionen oktaedrische und tetraedrische Koordination. In den Zwischenschichten befinden sich neben einer weiteren oktaedrisch koordinierten Metallpunktlagen noch eine trigonale Bipyramide (Punktlage 2b; Tab. 1) sowie die Lanthanoidionen in 12er-Koordination, die der hexagonal dichten Sauerstoffpackung entspricht. Speziell an der Koordination der Lanthanoidionen fällt auf, daß das durch den schichtartigen Aufbau gebildete Koordinationspolyeder für Lanthanoidionen zu groß ist. Wie Tab. 4 zeigt, sind die größten Abstände Ln—O parallel zur a/a -Ebene vorhanden. Dies

erklärt auch die hohen anisotropen Temperaturfaktoren in diesen Richtungen. Im Gegensatz dazu ist die benachbarte trigonale Bipyramide längs $[001]$ gestreckt. Dies führt zu großen Temperaturfaktoren in c -Richtung. Abb. 2. verdeutlicht das hier geschilderte Ergebnis. Das Vorliegen einer Splitlage für die bipyramidale Koordination kann vom anisotropen Schwingungsverhalten nicht unterschieden werden. In diesem Falle würde die trigonale Bipyramide in zwei statistisch halbbesetzte Tetraeder übergehen, was jedoch nicht sehr plausibel ist.

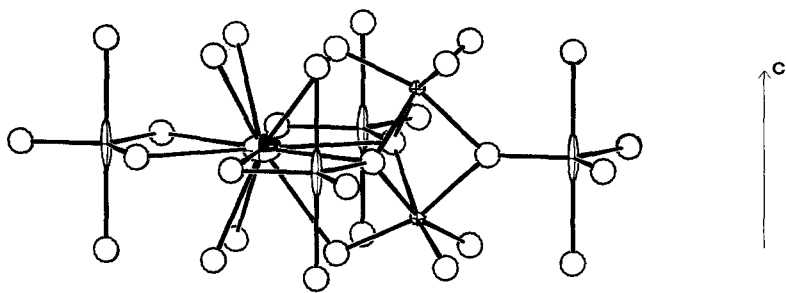


Abb. 2

Die hier untersuchten Lanthanoidmagnetoplumbite zeigen ferner, daß beim Einbau von Ln^{3+} -Ionen in das Magnetoplumbitgerüst Aluminium zugegen sein muß. Der Anteil des eingebauten Aluminiums ist nicht frei wählbar, sondern hängt vom eingesetzten Lanthanoid-Ion ab. In der Reihenfolge La, Nd, Sm, Eu nimmt der Anteil an Al^{3+} stetig zu, es ist jedoch nicht gelungen eine Fe^{3+} -Ionen freie Verbindung zu präparieren. Auch die Mindestgröße des in die 12er-Koordination eingebauten Teilchens unterliegt einer Begrenzung, die etwa bei der Größe von Eu^{3+} -Ionen liegt. Neben den bereits bekannten Magnetoplumbiten der Formel $LaMgAl_{11}O_{19}$ und $CeMgAl_{11}O_{19}$ ¹⁰ sind die hier untersuchten Verbindungen (neben $NdFe_{7,5}Al_{4,5}O_{19}$) die bisher einzigen, die das für die magnetischen Eigenschaften interessante Eisen enthalten.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage (PDP 10) der Universität Kiel ausgeführt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung mit wertvollen Sachmitteln.

Literatur

- ¹ *Adelsköld V.*, Arkiv Kemi, Mineral., Geol. **1217**, 29 (1938).
- ² *Van Uitert L. G.*, J. Appl. Phys. **28**, 317 (1957).
- ³ *Bertraut E. F., Deschamps A., Pauthenet R., Pickard S.*, J. Phys. et Radium **2**, 404 (1959).
- ⁴ *Pausch H., Müller-Buschbaum Hk.*, Z. Naturforsch. **31 b**, 1148 (1976).
- ⁵ *Harder M., Müller-Buschbaum Hk.*, Z. Naturforsch. **32 b**, 833 (1977).
- ⁶ *Lehmann U., Müller-Buschbaum Hk.*, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- ⁷ *Harder M., Müller-Buschbaum Hk.*, Z. Naturforsch. **33 b**, 146 (1978).
- ⁸ *Bertraut E. F., Deschamps A.*, C. R. Acad. Sci. **244**, 3069 (1957).
- ⁹ *Schwanitz-Schüller U.*, Diplomarbeit, Kiel, 1982.
- ¹⁰ *Haberey F., Leckebusch R., Rosenberg M., Sahl K.*, Naturwissenschaften **68**, 376 (1981).