

**Pseudobrookite mit weitgehend geordneter Metallverteilung:  
CoTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und FeTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

**Hanskarl Müller-Buschbaum\* und Meinhard Waburg**

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

*(Eingegangen 30. Juni 1982. Angenommen 9. August 1982)*

*Pseudobrookite Compounds with Nearly Complete Metaldistribution: (A) CoTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  
(B) MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and (C) FeTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*

(A), (B) and (C) were prepared by solid state reactions. Single crystals of quenched samples were examined by X-ray investigation. On the opposite of A<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-pseudobrookite compounds (A), (B) and (C) crystallize with a high ordered metaldistribution on the point positions 4c and 8f.

*(Keywords: Cobalt; Iron; Magnesium; Titanium; X-Ray; pseudobrookite)*

**Einleitung**

Oxometallate der Zusammensetzung A<sub>2</sub>BO<sub>5</sub> und AB<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kristallisieren dann im Pseudobrookit, wenn die Metallradien relativ ähnlich sind. Die Ursache für dieses Verhalten ist die allseits oktaedrische Koordination der Metallionen durch O<sup>2-</sup>. Diese sich nur im Detail unterscheidenden Oktaeder machen auch verständlich, weshalb in allen inzwischen untersuchten Verbindungen der allgemeinen Formel A<sub>2</sub>BO<sub>5</sub> eine total statistische Metallverteilung aufgefunden wurde. Diese Auffassung wurde früher nicht geteilt, da scheinbar Pseudobrookite mit Elementen, die besetzte d-Orbitale besitzen [z. B. Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> (Lit.<sup>1,2</sup>)], eine geordnete Metallverteilung aufweisen. Die Ordnung der Ionen Fe<sup>3+</sup> und Ti<sup>4+</sup> bezieht sich auf die Besetzung zweier Metallpunktlagen im Pseudobrookitgitter. Im Laufe der Zeit wurden mit Röntgenbeugungsmethoden an Einkristallen nur ungeordnete Pseudo-

\* Herrn Prof. Dr. A. Rabenau zum 60. Geburtstag gewidmet.

brookite gefunden, z. B.  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (Lit.<sup>3</sup>),  $\text{Ga}_2\text{TiO}_5$  (Lit.<sup>4</sup>). Die jüngste Untersuchung an  $\text{AlFeTiO}_5$  und  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  (Lit.<sup>5</sup>) ergab schließlich, daß auch Elemente mit besetzten d-Orbitalen keine Ausnahme darstellen und nur in statistischer Metallverteilung auftreten. Die ersten Untersuchungen an Pseudobrookiten mit inverser Bruttoformel,  $\text{AB}_2\text{O}_5$ , führten an den Beispielen  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  (Lit.<sup>6</sup>) und  $\text{FeTi}_2\text{O}_5$  (Lit.<sup>7</sup>) zu einer nur partiell statistischen Metallverteilung. Hier tritt also eine relativ hoch geordnete Metallverteilung an Verbindungen mit Haupt- und Nebengruppenelementen auf. Es erschien daher wichtig, mit ähnlichen präparativen Methoden, wie sie für  $\text{A}_2\text{BO}_5$ -Pseudobrookite angewandt wurden, dieses Problem aufzugreifen und an Einkristallen näher zu untersuchen.

## Ergebnisse

### *Darstellung von $\text{CoTi}_2\text{O}_5$ -, $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ - und $\text{FeTi}_2\text{O}_5$ -Einkristallen*

Aus  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Oxalat) wurde durch thermischen Abbau in Pt-Schiffchen bei  $950^\circ\text{C}$  CoO dargestellt. Dieses reagiert nach innigem Vermengen mit  $\text{TiO}_2$  bei  $1500^\circ\text{C}$  während 2 h Reaktionszeit zu  $\text{CoTi}_2\text{O}_5$ . Diese unterhalb  $1140^\circ\text{C}$  metastabile Verbindung wurde durch Abschrecken rasch auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus dem blauschwarzen Schmelzfluß lassen sich stäbchenförmige, relativ helle Einkristalle isolieren.

Zur Synthese von  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  und  $\text{FeTi}_2\text{O}_5$  wurden MgO mit  $\text{TiO}_2$  bzw. nach *Akimoto* und *Nagata*<sup>8</sup>  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Fe und  $\text{TiO}_2$  mit  $\text{CO}_2$ -Laser-Technik<sup>9</sup> auf  $1700^\circ\text{C}$  erhitzt. Das bei dieser Hochtemperaturtechnik auftretende Temperaturgefälle zwischen erhitzter Präparateoberfläche und tieferen Reaktionsschichten begünstigt die Bildung beider metastabiler Pseudobrookite. Auch hier konnten durch spontanes Abschalten der Laserleistung die metastabilen Verbindungen auf tiefere Temperaturen abgeschreckt werden.

Messungen mit energie- und wellenlängendispersiven Meßmethoden bestätigen die Zusammensetzung der isolierten Einkristalle.

### *Röntgenographische Untersuchung von $\text{CoTi}_2\text{O}_5$ , $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ und $\text{FeTi}_2\text{O}_5$*

Mit Film- und Diffraktometermethoden (*Weissenberg*- und *Precessionstechnik*, Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100) wurden die Gitterkonstanten, Auslöschungen und Raumgruppe bestimmt.

- (A)  $\text{CoTi}_2\text{O}_5$ :  $a = 373,2$ ;  $b = 971,8$ ;  $c = 1006,9$  pm.
- (B)  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ :  $a = 374,5$ ;  $b = 972,8$ ;  $c = 999,0$  pm.
- (C)  $\text{FeTi}_2\text{O}_5$ :  $a = 375,6$ ;  $b = 981,2$ ;  $c = 1009,3$  pm.

Über die systematisch beobachtbaren Reflexe  $[(hkl), (hk0)]$  mit  $h+k=2n$ ;  $(0kl), (0k0)$  mit  $k=2n$ ;  $(h0l), (00l)$  mit  $l=2n$ ] ergibt sich die für Pseudobrookite typische Raumgruppe  $D_{2h}^{17}-Cmcm$ . Die aus den anderen Arbeiten bekannten Parameter wurden mit 456 (**A**), 463 (**B**) und 473 (**C**) symmetrieunabhängigen Reflexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Wegen der großen Ähnlichkeit der Parameter aller hier untersuchten Verbindungen sei in Tabelle 1 nur der Wertesatz für  $CoTi_2O_5$  wiedergegeben. Jede Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten  $ATi_2O_5$ .

Tabelle 1. *Atomparameter für  $CoTi_2O_5$ . In der Raumgruppe  $D_{2h}^{17}-Cmcm$  sind folgende Punktlagen besetzt (Standardabweichungen in Klammern)*

|                              | Lage | $x$ | $y$        | $z$        | $B[\text{Å}^2]$ |
|------------------------------|------|-----|------------|------------|-----------------|
| $M_I$ (0,88 Co + 0,12 Ti)    | (4c) | 0,0 | 0,1916 (2) | 0,25       | 0,51 (4)        |
| $M_{II}$ (0,06 Co + 0,94 Ti) | (8f) | 0,0 | 0,1343 (2) | 0,5666 (2) | 0,42 (3)        |
| $O_I$                        | (4c) | 0,0 | 0,781 (1)  | 0,25       | 0,79 (14)       |
| $O_{II}$                     | (8f) | 0,0 | 0,045 (1)  | 0,113 (1)  | 0,88 (10)       |
| $O_{III}$                    | (8f) | 0,0 | 0,315 (1)  | 0,061 (1)  | 0,99 (11)       |

Der Gütefaktor über alle Werte beträgt ohne zusätzliche Korrekturen  $R=0,088$ . Parameter und  $F_0/F_c$ -Tabellen von  $MgTi_2O_5$  und  $FeTi_2O_5$  sind an anderer Stelle<sup>10</sup> wiedergegeben.

Erwähnt sei hier, daß die Metallverteilung auf die Punktlagen 4c und 8f bei den Verbindungen  $MgTi_2O_5$  (**B**) und  $FeTi_2O_5$  (**C**) folgende Werte besitzen:

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{B}): & \quad 0,88 \text{ Mg} + 0,12 \text{ Ti auf } 4c \\
 & \quad 0,06 \text{ Mg} + 0,94 \text{ Ti auf } 8f \\
 (\mathbf{C}): & \quad 0,75 \text{ Fe} + 0,25 \text{ Ti auf } 4c \\
 & \quad 0,13 \text{ Fe} + 0,87 \text{ Ti auf } 8f
 \end{aligned}$$

Tabelle 2 enthält die wichtigsten Metall-Sauerstoffabstände, die hier für (**A**), (**B**) und (**C**) wiedergegeben seien.

### Diskussion

Die röntgenographische Untersuchung der Verbindungen (**A**)  $CoTi_2O_5$ , (**B**)  $MgTi_2O_5$  und (**C**)  $FeTi_2O_5$  zeigt, daß diese im Pseudobrookit kristallisieren. Dennoch unterscheiden sie sich von den

Tabelle 2. *Interatomare Abstände [pm] für  $\text{CoTi}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  und  $\text{FeTi}_2\text{O}_5$  (Standardabweichungen in Klammern)*

|                             |  |                          |   |  |
|-----------------------------|--|--------------------------|---|--|
| $\text{CoTi}_2\text{O}_5$ : | $M_{\text{I}}-\text{O}_{\text{I}}$ :   | 205,8 (5) ( $2 \times$ ) | $M_{\text{II}}-\text{O}_{\text{I}}$ :   | 202,2 (5)                              |
|                             | $M_{\text{I}}-\text{O}_{\text{II}}$ :  | 198,5 (8) ( $2 \times$ ) | $M_{\text{II}}-\text{O}_{\text{II}}$ :  | 180,5 (8); 200,1 (8)                   |
|                             | $M_{\text{I}}-\text{O}_{\text{III}}$ : | 224,6 (8) ( $2 \times$ ) | $M_{\text{II}}-\text{O}_{\text{III}}$ : | 193,1 (2) ( $2 \times$ );<br>217,8 (8) |
| $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ : | $M_{\text{I}}-\text{O}_{\text{I}}$ :   | 204,0 (1) ( $2 \times$ ) | $M_{\text{II}}-\text{O}_{\text{I}}$ :   | 203,3 (2)                              |
|                             | $M_{\text{I}}-\text{O}_{\text{II}}$ :  | 197,9 (2) ( $2 \times$ ) | $M_{\text{II}}-\text{O}_{\text{II}}$ :  | 182,0 (2); 198,9 (2)                   |
|                             | $M_{\text{I}}-\text{O}_{\text{III}}$ : | 219,1 (2) ( $2 \times$ ) | $M_{\text{II}}-\text{O}_{\text{III}}$ : | 194,2 (1) ( $2 \times$ );<br>217,0 (2) |
| $\text{FeTi}_2\text{O}_5$ : | $M_{\text{I}}-\text{O}_{\text{I}}$ :   | 207,8 (3) ( $2 \times$ ) | $M_{\text{II}}-\text{O}_{\text{I}}$ :   | 203,0 (3)                              |
|                             | $M_{\text{I}}-\text{O}_{\text{II}}$ :  | 199,3 (4) ( $2 \times$ ) | $M_{\text{II}}-\text{O}_{\text{II}}$ :  | 183,2 (4); 200,7 (4)                   |
|                             | $M_{\text{I}}-\text{O}_{\text{III}}$ : | 224,8 (4) ( $2 \times$ ) | $M_{\text{II}}-\text{O}_{\text{III}}$ : | 194,5 (1) ( $2 \times$ );<br>218,3 (4) |

bisher untersuchten Pseudobrookiten der Zusammensetzung  $\text{A}_2\text{TiO}_5$  deutlich durch höhere Ordnung im Metallteilgitter. Wie in der Einleitung angedeutet wurde, sind inzwischen alle exakt untersuchten Verbindungen  $\text{A}_2\text{TiO}_5$  ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ,  $\text{Ga}_2\text{TiO}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ,  $\text{FeAlTiO}_5$ ) mit total statistischer Metallverteilung aufgefunden worden, so daß die von *Lind* und *Housley*<sup>6</sup> für  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  beschriebene partielle Ordnung bezweifelt wurde. Insbesondere die mit einer  $\text{CO}_2$ -Laser-Technik möglichen Hochtemperatursynthesen sollten für die Aufhebung einer geordneten Metallverteilung auf die Punktlagen 4c und 8f (siehe Tabelle 1) sorgen. Das hier aufgefundenene Ergebnis ist überraschend, da trotz höherer Darstellungstemperaturen die von *Lind* und *Housley* beschriebene partielle Ordnung hier noch übertroffen wird. Punktlage 8f ist beispielsweise mit 94%  $\text{Ti}^{4+}$  und 6%  $\text{Mg}^{2+}$  besetzt, was einer geordneten Metallverteilung sehr nahe kommt. Da Pseudobrookite entropiestabilisierte metastabile Verbindungen sind<sup>11</sup>, ist die bei höheren Darstellungstemperaturen beobachtete höhere Ordnung somit ein Widerspruch.

Berechnungen der Gitterenergie nach dem MAPLE-Konzept von *Hoppe*<sup>12</sup> ergeben für  $\text{A}_2\text{TiO}_5$ -Pseudobrookite unsignifikante Werte. Die inversen Verbindungen  $\text{ATi}_2\text{O}_5$  lassen jedoch erkennen, daß der *Coulombanteil* der Gitterenergie beim Wechsel von ungeordneter zu geordneter Metallverteilung zunimmt. Somit dominiert offenbar bei  $\text{A}_2\text{TiO}_5$ -Verbindungen der die Ordnung aufhebende Entropieeffekt. Diese Idee wurde überprüft, indem erneut  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  bei hohen Temperaturen mit  $\text{CO}_2$ -Lasertechnik unter gleichen Bedingungen und unter Langzeitreaktionen präpariert wurde<sup>10</sup>. Die total statistische Metallverteilung bleibt unter allen Umständen erhalten.

### Dank

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

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage PDP 10 der Universität Kiel mit dem Rechenprogramm SHELX 76 (Program for Crystal Structure Determination *G. M. Sheldrick*, Cambridge 1976) ausgeführt.

### Literatur

- <sup>1</sup> *Pauling L.*, Z. Krist. **73**, 97 (1930).
- <sup>2</sup> *Hamelin M.*, Bull. Soc. Chim. **1958**, 1559.
- <sup>3</sup> *Morosin B., Lynch R. W.*, Acta Cryst. **B 28**, 1040 (1972).
- <sup>4</sup> *Müller-Buschbaum Hk., Freund H.-R.*, Z. Naturforsch. **29 b**, 590 (1974).
- <sup>5</sup> *Tiedemann P., Müller-Buschbaum Hk.*, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- <sup>6</sup> *Lind M. D., Housley R. M.*, Science **175**, 521 (1972).
- <sup>7</sup> *Grey J. E., Ward J.*, J. Sol. St. Chem. **7**, 300 (1973).
- <sup>8</sup> *Akimoto S., Nagata T.*, Nature **179**, 37 (1957).
- <sup>9</sup> *Müller-Buschbaum Hk., Pausch H.*, Z. Naturforsch. **34 b**, 371 (1979).
- <sup>10</sup> *Waburg M.*, Diplomarbeit, Kiel (1982).
- <sup>11</sup> *Navrotsky A.*, Amer. Mineralogist **60**, 249 (1975).
- <sup>12</sup> *Hoppe R.*, Adv. Fluorine Chem. **6**, 387 (1970).