

Darstellung, Gitterkonstanten und Raumgruppe von LiEuO_2 . Von H. BÄRNIGHAUSEN, *Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Freiburg i. Br., Deutschland*

(Eingegangen am 3. Mai 1963)

Zur Darstellung von LiEuO_2 werden Li_2O und Eu_2O_3 (kubische Modifikation C) unter trockenem Stickstoff sorgfältig vermischt und in einem Schiffchen aus Sinterkorund (Al_2O_3) ca. 12 Stunden lang bei 800°C erhitzt. Da Li_2O bei der gewählten Glühtemperatur schon teilweise abdampft, empfiehlt es sich, von vornherein etwa 5% Li_2O mehr einzusetzen, als das äquimolare Verhältnis der Komponenten erfordert. Während der Reaktion sintert das ursprünglich lockere Oxidgemisch stark, und man erhält LiEuO_2 in Form weisser, kompakter, aber leicht pulverisierbarer Stücke.

Zur Röntgenanalyse der neuen Verbindung, die nicht merklich luftempfindlich ist, dienten Pulveraufnahmen mit $\text{Cu K}\alpha_1$ -Strahlung im Vor- und Rückstrahlbereich der AEG-Guinierkamera nach Hofmann & Jagodzinski (1955). Als Eichsubstanz wurde reinstes Silizium der Firma E. Merck (Darmstadt) verwendet (Gitterkonstante $a_0 = 5,4305 \text{ \AA}$). Mit Hilfe der von de Wolff (1957) angegebenen Methode liessen sich die ersten 36 Linien des Pulverdiagramms lückenlos rhombisch indizieren. Zur Kontrolle der abgeleiteten Daten wurden die theoretischen Linienlagen bis zu den höchsten Beugungswinkel hin berechnet und mit den Messwerten verglichen, wobei sich eine vorzügliche Übereinstimmung ergab. Die genauen Gitterkonstanten

$$a = 11,405 \pm 0,001, \quad b = 5,3353 \pm 0,0005, \\ c = 3,4711 \pm 0,0003 \text{ \AA}$$

wurden aus geeigneten Interferenzen im Rückstrahlbereich ermittelt. In Tabelle 1 sind zur näheren Charakterisierung des Gitters die gemessenen Netzebenenabstände und die grob geschätzten Linienintensitäten der Vorstrahl-Guinieraufnahme wiedergegeben.

Dank des hohen Auflösungsvermögens bei der Guinier-technik konnte die Flächenstatistik aus den Pulverdiagrammen allein relativ zuverlässig abgeleitet werden: Während hkl - und $hk0$ -Interferenzen keine gesetzmässigen Auslöschen zeigen, sind die Reflexe $h0l$ nur mit $h = 2n$ und die Reflexe $0kl$ nur mit $k+l = 2n$ vorhanden, so dass lediglich die Raumgruppen $Pna2_1$ und $Pnam$ in Betracht kommen. Da aber korrespondierende $hk0$ -, $hk2$ - und $hk4$ -Interferenzen sowie korrespondierende hkl - und $hk3$ -Interferenzen unter Berücksichtigung der geometrischen Faktoren intensitätsgleich sind, ist zumindest für die 'schweren' Eu-Atome die Raumgruppe $Pnam$ wahrscheinlicher; denn die gefundene Intensitätsverteilung verlangt für die Eu-Atome einen festen z -Parameter von $\frac{1}{4}$ bzw. $\frac{3}{4}$, der in der Raumgruppe $Pnam$ durch die vierzählige Punktlage (c) gegeben ist.

Die symmetrieverdiente Punktlagenzähligkeit legt den Schluss nahe, dass sich in der Elementarzelle 4 Formeleinheiten LiEuO_2 befinden (berechnete Dichte: $5,501 \text{ g.cm}^{-3}$). Diese Zahl wird durch Überlegungen zur Raumfüllung erhärtet, insbesondere durch Vergleich des Volumenbedarfs von LiEuO_2 mit demjenigen der früher beschriebenen Verbindung Eu_2SrO_4 (Bärnighausen & Brauer, 1962): LiEuO_2 $52,8 \text{ \AA}^3$; $\text{Sr}_{0,5}\text{EuO}_2$ $53,5 \text{ \AA}^3$.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. G. Brauer für die Förderung der Arbeit, Herrn Albrecht von Plehwe für das Schreiben eines universell anwendbaren Programms zur Berechnung der theoretischen Linienabfolge auf Pulverdiagrammen (Digitalrechenmaschine Siemens 2002) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung der AEG-Guinierkamera.

Literatur

- BÄRNIGHAUSEN, H. & BRAUER, G. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1059.
 HOFMANN, E.-G. & JAGODZINSKI, H. (1955). *Z. Metallk.* **46**, 601.
 WOLFF, P. M. DE (1957). *Acta Cryst.* **10**, 590.

Tabelle 1. Interferenzdaten einer Guinieraufnahme von LiEuO_2

Die Reflexintensitäten I_0 wurden mit folgender Skala geschätzt: ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark. d_0 sind die gemessenen Netzebenenabstände

I_0	hkl	d_0	I_0	hkl	d_0
$ss-s$	200	5,710 \AA	st	221	1,983 \AA
sst	110	4,837	m	420	1,948
s	210	3,896	$ss-s$	600	1,901
sst	310	3,097	s	321	1,848
sst	201	2,965	$m-st$	511	1,795
$ss-s$	011	2,911	ss	130	1,757
m	400	2,851	$s-m$	002	1,736
sst	111	2,819	$ss-s$	520	1,734
$s-m$	020	2,668	s	230	1,698
s	120	2,597	$s-m$	601	1,667
s	211	2,591	s	112	1,633
ss	220	2,417	$ss-s$	330	1,611
m	311	2,311	ss	212	1,585
$ss-s$	401	2,203	s	031	1,583
$ss-s$	320	2,184	s	131	1,568
ss	510	2,098	$s-m$	710	1,558
$ss-s$	121	2,080	ss	620	1,548
$ss-s$	411	2,036	m	312	1,514