

*Acta Cryst.* (1963). **16**, 1073

**Darstellung, Gitterkonstanten und Raumgruppe von  $\text{LiEuO}_2$ .** Von H. BÄRNIGHAUSEN, *Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Freiburg i. Br., Deutschland*

(Eingegangen am 3. Mai 1963)

Zur Darstellung von  $\text{LiEuO}_2$  werden  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (kubische Modifikation *C*) unter trockenem Stickstoff sorgfältig vermischelt und in einem Schiffchen aus Sinterkorund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ca. 12 Stunden lang bei 800 °C erhitzt. Da  $\text{Li}_2\text{O}$  bei der gewählten Glüh-temperatur schon teilweise abdampft, empfiehlt es sich, von vornherein etwa 5%  $\text{Li}_2\text{O}$  mehr einzusetzen, als das äquimolare Verhältnis der Komponenten erfordert. Während der Reaktion sintert das ursprünglich lockere Oxidgemisch stark, und man erhält  $\text{LiEuO}_2$  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  $a_0 = 5,4305$  Å). 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 Beugungswinkeln hin berechnet und mit den Messwerten verglichen, wobei sich eine vorzügliche Übereinstimmung ergab. Die genauen Gitterkonstanten

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

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 Auslöschungen zeigen, sind die Reflexe *h0l* nur mit  $h = 2n$  und die Reflexe *0kl* nur mit  $k + l = 2n$  vorhanden, so dass lediglich die Raumgruppen *Pna*2<sub>1</sub> und *Pnam* in Betracht kommen. Da aber korrespondierende *hk0*-, *hk2*- und *hk4*-Interferenzen sowie korrespondierende *hk1*- 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 symmetrieebedingte Punktlagenzähligkeit legt den Schluss nahe, dass sich in der Elementarzelle 4 Formeleinheiten  $\text{LiEuO}_2$  befinden (berechnete Dichte: 5,501 g.cm<sup>-3</sup>). Diese Zahl wird durch Überlegungen zur Raumerfüllung erhärtet, insbesondere durch Vergleich des Volumenbedarfs von  $\text{LiEuO}_2$  mit demjenigen der früher beschriebenen Verbindung  $\text{Eu}_2\text{SrO}_4$  (Bärnighausen & Brauer, 1962):  $\text{LiEuO}_2$  52,8 Å<sup>3</sup>;  $\text{Sr}_{0,5}\text{EuO}_2$  53,5 Å<sup>3</sup>.

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  $\text{LiEuO}_2$

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

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