

Verfeinerung der Tl_2O_3 -Struktur mittels Neutronenbeugung

Von PENELOPE PAPAMANTELOS

Physics Division, Nuclear Research Center „Democritus“, Athen

(Eingegangen am 26. Januar 1967)

Abstract

The atomic coordinates in Tl_2O_3 were redetermined by neutron diffraction. They were refined by least-squares method to a R value of 0,090 including all reflections. The Tl–O distances are between 2.13 and 2.47 Å, the average of three different distances (2.26 Å) agrees with the value for six coordination.

Auszug

Die Atomkoordinaten von Tl_2O_3 wurden mittels Neutronenbeugungs-Daten neu bestimmt. Sie wurden nach der Ausgleichsmethode bis zum Endwert $R = 0,090$ für alle Interferenzen verfeinert. Der Tl–O Abstand beträgt 2,13 bis 2,47 Å; das Mittel aus drei verschiedenen Abständen (2,26 Å) stimmt mit dem des sechskoordinierten Tl überein.

Die Berechnung der Tl–O-Abstände unterliegt einer Ungenauigkeit, die mit der Schwierigkeit der Bestimmung der Sauerstoffparameter in Anwesenheit schwerer Elemente zusammenhängt.

Die bisher vorgeschlagenen Werte wurden aus Röntgendaten der Isotypen $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$ ^{1,2}, Mn_2O_3 ³, In_2O_3 ⁴ und Y_2O_3 ⁵ abgeleitet. MILLIGAN und Mitarb.⁶, die das Neutronenbeugungsdiagramm des isomor-

¹ L. PAULING and M. D. SHAPPELL, The crystal structure of bixbyite and the C -modification of the sesquioxides. *Z. Kristallogr.* **75** (1930) 128–142.

² H. DACHS, Die Kristallstruktur des Bixbyits $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$. *Z. Kristallogr.* **107** (1956) 370–395.

³ A. FERT, Structure de quelques oxydes de terres rares. *Bull. Soc. Franç. Miner. Cristallogr.* **85** (1962) 267–270.

⁴ M. MAREZIO, Refinement of the crystal structure of In_2O_3 at two wavelengths. *Acta Crystallogr.* **20** (1966) 723–728.

⁵ M. G. PATON and E. N. MASLEN, A refinement of the crystal structure of yttria. *Acta Crystallogr.* **19** (1965) 307–310.

⁶ W. O. MILLIGAN, L. W. VERNON, H. A. LEVY and S. W. PETERSON, Neutron diffraction studies on scandium orthovanadate and scandium oxide. *J. Physic. Chem.* **57** (1953) 535.

phen Sc_2O_3 studierten, übernahmen die Paulingschen Parameterwerte¹. Somit erschien eine genauere Bestimmung der Tl—O-Abstände mittels Neutronenbeugung angebracht.

Experimentelles

Die zur Untersuchung verwendete pulverförmige Tl_2O_3 -Probe war analytisch rein, ihre Gitterkonstante wurde aus einem Debyeogramm mit $\text{CuK}\alpha$ bestimmt. Das Neutronenbeugungsdiagramm des Tl_2O_3 wurde mit einem zweiachsigen MAN-Spektrometer aufgenommen. Als Monochromator diente die (0002)-Fläche eines Zn-Einkristalls, die verwendete Wellenlänge war 1,328 Å. Die Intensität der gebeugten Neutronen wurde in einem BF_3 -Zählrohr nachgewiesen. Um eine gute Statistik zu erreichen, wurde die Messung mit einer Geschwindigkeit von $1^\circ/\text{h}$ bis zu $2\theta = 60^\circ$ durchgeführt.

Aus den integralen Intensitäten wurden nach der Korrektur für den Lorentz-Faktor die F_{beob} ermittelt (s. Tab. 2).

Verfeinerung der Strukturparameter

Die Kristallographischen Daten für Tl_2O_3 sind:

$$\text{Raumgruppe } T_h^7 - Ia3 \quad a = 10,543 \text{ \AA}$$

$$24 \text{ Tl-Atome in } 24d \left(u \ 0 \ \frac{1}{4} \right)$$

$$8 \text{ Tl-Atome in } 24b \left(\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \right)$$

$$48 \text{ O-Atome in } 48e \ (xyz).$$

Die Neutronenstreuulängen sind nach ⁷

$$b_{\text{Tl}} = 0,89 \cdot 10^{-12} \text{ cm}, \quad b_{\text{O}} = 0,577 \cdot 10^{-12} \text{ cm}.$$

Für die Parameterverfeinerung wurde das ORFLS-least-squares-Programm von BUSING, MARTIN und LEVY (1962) mit Diagonal-Matrix und den von DACHS angegebenen Anfangswerten benutzt.

Die Rechnung wurde mit dem isotropen Temperaturfaktor $B_j = 0,44 \text{ \AA}^2$ durchgeführt. Nach fünf Verfeinerungszyklen wurde $R = 0,090$; die nichtbeobachteten Reflexe wurden mit dem halbem Gewicht berücksichtigt.

⁷ International tables for x-ray crystallography, Vol. 3, page 229. The Kynoch Press, Birmingham, 1962.

Die verfeinerten Parameter, die Strukturfaktoren und die zwischenatomaren Abstände werden entsprechend in den Tab. 1, 2 und 3 zusammengestellt.

Tabelle 1. Atomkoordinaten und deren Fehler

Atom	x	$\sigma(x)$	y	$\sigma(y)$	z	$\sigma(z)$
Tl_1	0,250	0	0,250	0	0,250	0
Tl_2	-0,029	0,004	0	0	0,250	0
O_1	0,397	0,005	0,377	0,006	0,157	0,005
O_2	0,157	0,005	0,397	0,006	0,377	0,005
O_3	0,343	0,005	0,103	0,006	0,123	0,005
O_4	0,103	0,005	0,123	0,006	0,343	0,005
O_5	-0,123	0,005	0,157	0,006	0,103	0,005
O_6	-0,157	0,005	-0,103	0,006	0,123	0,005
O_7	0,103	0,005	-0,123	0,006	0,157	0,005
O_8	-0,157	0,005	0,103	0,006	0,377	0,005

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

$h k l$	$ F_o $	$ F_c $	$h k l$	$ F_o $	$ F_c $	$h k l$	$ F_o $	$ F_c $	$h k l$	$ F_o $	$ F_c $
2 1 1	4,55	5,06	4 1 1	1,00	1,67	5 2 1	8,10 *	5,62	5 4 1	10,00	11,17
2 2 0	2,84	0,99	4 2 0	6,70 *	0,60	4 4 0	43,07	43,69	6 2 2	23,70	22,75
2 2 2	27,10	27,05	5 3 2	12,70	11,89	4 5 3	1,00	2,65			
3 2 1	5,79	5,95	4 2 2	1,00	2,70	6 0 0	1,00	2,73			
4 0 0	1,00	3,10	4 3 1	10,23	8,72	4 4 2	1,00	1,57			

* Die Abweichung der F_o von den F_c ist eine Folge der Schwierigkeit, schwache oder verbreiterte Reflexe vom Untergrund zu trennen

Tabelle 3. Interatomare Abstände

Tl_1-O_1	2,26 Å	O_1-O_2	3,50 Å
Tl_2-O_4	2,13	O_1-O_3	2,96
Tl_2-O_5	2,47	O_6-O_7	2,84
Tl_2-O_6	2,18	O_5-O_4	3,48
		O_4-O_7	3,24
		O_8-O_6	3,43
		O_8-O_5	2,96

Tabelle 4

	u	x	y	z	
$(\text{FeMn})_2\text{O}_3$	-0,030	0,355	0,120	0,125	PAULING ¹
$(\text{FeMn})_2\text{O}_3$	-0,0344	0,338	0,1100	0,125	DACHS ²
In_2O_3	-0,0332	0,347	0,116	0,109	MAREZIO ⁴
Y_2O_3	-0,0328	0,336	0,122	0,111	PATON und MASLEN ⁵
Tl_2O_3	-0,029	0,343	0,103	0,123	diese Arbeit

Zu bemerken ist, daß die Überlegungen, die in ⁴ für die zwischenatomaren Abstände In(2)—O angestellt wurden, auch für den vorliegenden Fall zutreffen, obwohl die Parameterwerte des Tl₂O₃ etwas von denen des In₂O₃ verschieden sind (Tab. 4).

Der Mittelwert von 2,26 Å der drei Tl(2)—O-Abstände (2,13; 2,47; 2,18 Å) stimmt gut mit 2,26 Å des sechs-koordinierten Tl(1)-Atoms überein.

Aus der Gegenüberstellung der verfeinerten Werte mit den in der Literatur veröffentlichten Daten (Tab. 4) läßt sich entnehmen, daß die gefundenen Parameter innerhalb der von DACHS angegebenen Fehlergrenzen liegen.

Herrn Dr. J. ŁĘCIEJEWICZ danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, Herrn Professor Dr. H. DACHS für seine Unterstützung bei der Durchführung der Rechnungen.