Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 21 (1948)

Heft: V

Artikel: Die Kristallstruktur des hexagonalen und rhombischen Barium-Platinat-Titanats

Autor: Blattner, H. / Gränicher, H. / Känzig, W.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-111913

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Die Kristallstruktur des hexagonalen und rhombischen Barium-Platinat-Titanats

von **H. Blattner, H. Gränicher, W. Känzig, W. Merz.**

(9. VII. 1948.)

Zusammenfassung: Unter ähnlichen Bedingungen wie Einkristalle vom pseudokubischen, ferroelektrischen $BaTiO_3$ gezüchtet werden, entstehen hexagonale Kristalle der Zusammensetzung $Ba(Ti_{0,75}Pt_{0,25})O_3$ und rhombische Kristalle der Zusammensetzung $Ba_4Ti_2PtO_{10}$. Beide Strukturen wurden röntgenographisch bestimmt und in Beziehung gesetzt zum pseudokubischen $BaTiO_3$. Obwohl in beiden Strukturen noch grössere TiO_6-Oktaeder auftreten als im ferroelektrischen $BaTiO_3$, zeigen diese Kristalle kein anomales dielektrisches Verhalten, da die Ti^{4+}-Ionen in eine stabile Lage gedrängt werden.

1. Der Chemismus.

Bei den Versuchen, in einer Schmelze Einkristalle des pseudokubischen $BaTiO_3$ zu züchten, entstanden im Pt-Tiegel ausser der gewünschten ferroelektrischen Modifikation noch zwei neue Kristallarten:

In einer Schmelze von Na_2CO_3 und K_2CO_3 entstanden hexagonale Kristalle der Zusammensetzung $Ba(Ti_{0,75}Pt_{0,25})O_3$ mit der Dichte $(6,8 \pm 0,1)$ g/cm³ [1]. In einer Schmelze von $BaCl_2$, die normalerweise pseudokubische Kristalle liefert, entstanden bei einem Überschuss von $BaCO_3$ rhombische Kristalle der Zusammensetzung $Ba_4Ti_2PtO_{10}$ mit der Dichte $(6,45 \pm 0,02)$ g/cm³. In Korund- und Graphittiegeln wurden ausschliesslich pseudokubische Kristalle mit der Dichte 6,0 g/cm³ erhalten. Der starke Angriff des Pt-Tiegels beim Erhitzen der Schmelze an der Luft ist wahrscheinlich durch die Peroxydbildung der Alkali- und Erdalkalikarbonate zu erklären[2]).

Eine ausführliche Arbeit über die Bedingungen zur Darstellung der drei Kristallarten und über die chemische Analyse wird demnächst erscheinen.

Kristallchemisch verhält sich das Pt^{4+}-Ion wie das Ti^{4+}-Ion gegenüber O als aktives Koordinationszentrum mit der Koordinationszahl (Kz) 6, wobei der Abstand gegenüber O auch etwa 2 Å beträgt. Ba ist ein inaktives Kation gegenüber O. Seine Umgebung braucht nicht hochsymmetrisch zu sein wie beim idealen Perowskit

(Kz = 12), sondern kann (evtl. unter Verminderung der Kz) unregelmässig werden.

Magnetische Messungen an den pseudokubischen, hexagonalen und rhombischen Kristallen haben schwachen Diamagnetismus ergeben. Dies spricht dafür, dass Ti und Pt als vierwertige Kationen auftreten.

2. Die hexagonale Struktur.

a) *Die Kristallklasse.*

Die Lauesymmetrie ist nach Fig. 1 D_{6h}. Es kommen also die Kristallklassen D_{6h}, D_6, C_{6v} und D_{3h} in Frage. Sehr viele Kristallindividuen wurden untersucht, welche alle die hexagonale Di-

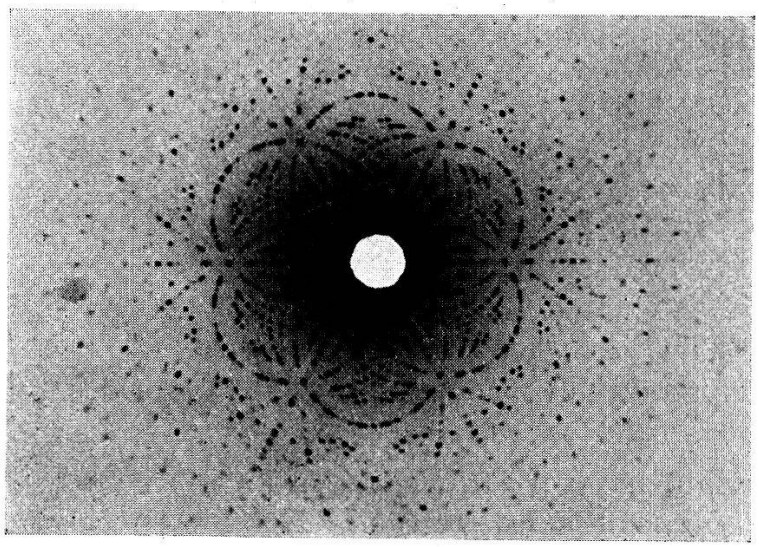

Fig. 1.
Lauebild, Durchstrahlung || [001].

pyramide (011) zeigen, seltener wird die wenig ausgebildete Dipyramide (012) beobachtet (Fig. 2).

Häufig sind die Bipyramidenflächen senkrecht zur hexagonalen Achse gestreift. Piezoeffekt konnte mit einer empfindlichen Giebe-Scheibe-Apparatur nicht nachgewiesen werden. Alle diese Merkmale lassen die Kristallklasse D_{6h} als die einzig wahrscheinliche erscheinen.

b) *Die Metrik des Kristallgitters.*

Die Dimensionen der Elementarzelle sind bei 18° C

$$a = 5{,}706 \pm 0{,}002 \text{ Å} \qquad c = 14{,}02 \pm 0{,}01 \text{ Å}^{*)}$$

*) H. T. Evans, R. D. Burbank[3]) beschreiben eine hexagonale Struktur der Zusammensetzung $BaTiO_3$ mit $a = 5{,}735$ Å, $c = 14{,}05$ Å.

Es besteht eine enge Beziehung zur Metrik des pseudokubischen $BaTiO_3$ (Perowskittyp) mit der mittleren Würfelkante $a \cong 4{,}0$ Å, indem c nahezu gleich ist der doppelten Raumdiagonalen des Würfels und a gleich der Flächendiagonalen. Zudem stimmen die Debye-Scherrer-Diagramme in den intensivsten Interferenzen überein, womit auch die innere Verwandtschaft der beiden Gitter zum Ausdruck kommt.

c) *Inhalt der Elementarzelle.*

Das Gewicht der Elementarzelle berechnet sich aus der pyknometrisch bestimmten Dichte und den röntgenographisch bestimmten Dimensionen der Elementarzelle zu $(268 \pm 4) \cdot 10^{-23}$ g. Dies entspricht gerade dem Inhalt von 6 $(BaTi_{0,75}Pt_{0,25}O_3)$, was ein Gewicht von $269{,}3 \cdot 10^{-23}$ g ergibt.

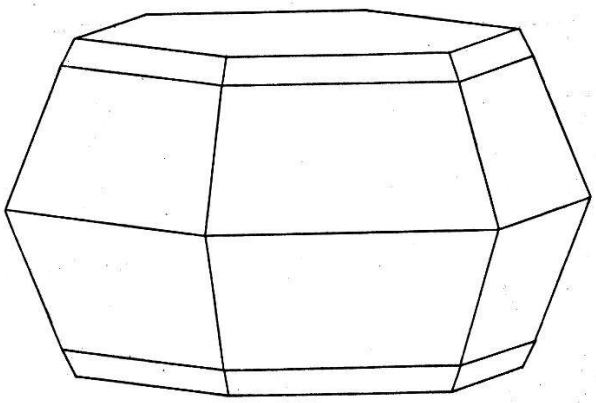

Fig. 2. Habitusbild.

d) *Die Raumgruppe.*

Aus Drehkristallaufnahmen um die verschiedenen Achsen ergab sich eine Übersicht über etwa 400 Interferenzen, woraus sich folgende 4 Auslöschungsgesetze herauslesen lassen:

hkl alle Ordnungen beobachtet
hhl nur mit $l = 2\,n$ vorhanden
$h0l$ in allen Ordnungen vorhanden
$h - k = 3\,n$ nur mit $l = 2\,n$ vorhanden*)

Daraus folgt, dass innerhalb der Kristallklasse D_{6h} nur die Raumgruppen D_{6h}^1 und D_{6h}^4 in Betracht fallen, wovon sich D_{6h}^1 noch ausschliessen lässt, da das vierte Auslöschungsgesetz das spezielle Auslöschungsgesetz der Punktlagen (c), (d), (f) in D_{6h}^4 ist**).

*) Die Autoren[3]) finden, dass für $l = 0$ nur die Reflexe $h - k = 3\,n$ auftreten. Wir finden aber auch Reflexe mit $h - k \neq 3\,n$, $l = 0$, die davon herrühren, dass ein Teil des Ti durch Pt ersetzt ist.

**) Alle Bezeichnungen nach den Int. Tab. z. Bestimmung von Kristallstrukturen.

e) *Die Herleitung der Struktur vom Perowskittyp.*

Nach b) muss sich die Struktur durch eine einfache Transformation von der Perowskitstruktur des $BaTiO_3$ herleiten lassen, wobei nach c) geeignete Ti^{4+}-Ionen durch Pt^{4+}-Ionen zu ersetzen sind. Fig. 3 zeigt die Anordnung der TiO_6-Oktaeder der kubischen Struktur. c ist die Raumdiagonale des Elementarwürfels. Der gezeichnete Ausschnitt umfasst etwa die doppelte Raumdiagonalenlänge. Durch Drehung desjenigen Teils des Raumgitters, welcher zwischen den beiden Ebenen E liegt, um 60^0 um die c-Achse entsteht

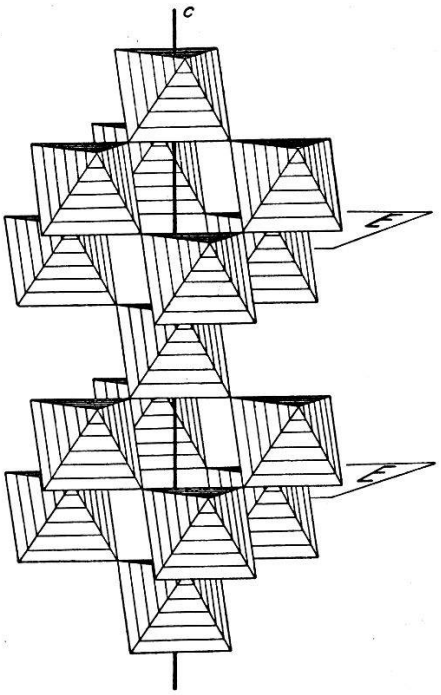

Fig. 3.

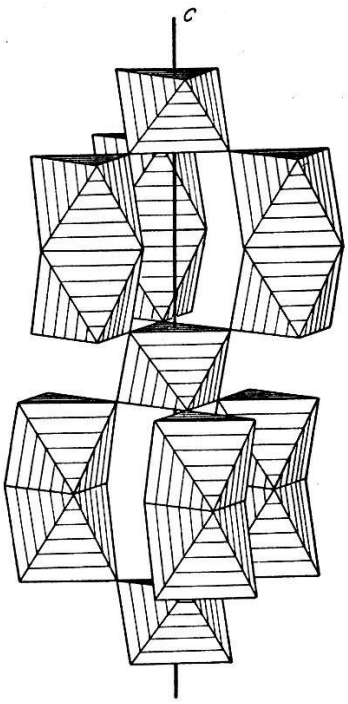

Fig. 4.

die hexagonale Struktur der Figur 4, die der Raumgruppe D_{6h}^4 angehört.

Geht man von einer idealisierten kubischen $BaTiO_3$-Perowskitstruktur aus, so sind die Punktlagen in D_{6h}^4 nach der Transformation folgendermassen besetzt:

2 Ba in (b) ohne Freiheitsgrad
4 Ba in (f) mit $z = -{}^1/_{12}$
2 Ti in (a) ohne Freiheitsgrad
4 Ti in (f) mit $z = {}^2/_{12}$
12 O in (k) mit $z = {}^1/_{12}$ $x = {}^1/_6$
6 O in (j) mit $x = 0$ $y = {}^1/_2$ ohne Freiheitsgrad

Die Intensitätsabfolge sämtlicher Interferenzen bis zu $l = 5$ wird durch die berechneten Strukturfaktoren dieser idealisierten Struktur gut wiedergegeben, wenn man annimmt, dass nur die Ti in der Punktlage (*f*) entsprechend der Formel $BaTi_{0,75}Pt_{0,25}O_3$ statistisch durch Pt ersetzt sind. Pt tritt also nur in den Doppeloktaedern auf (vgl. Fig. 4).

f) *Genaue Parameter.*

Die Übereinstimmung der berechneten und der beobachteten Intensitätsabfolge lässt sich ausdehnen auf sämtliche beobachteten Interferenzen (bis $l = 17$) durch folgende Änderung der idealisierten Parameter:

4 Ba in (*f*) mit $z = -0{,}094$ (statt $-{}^1/_{12} = -0{,}083$)
$(Ti_{2,5}Pt_{1,5})$ in (*f*) mit $z = 0{,}15$ (statt ${}^2/_{12} = 0{,}167$)
12 O in (*k*) mit $z = 0{,}075$ (statt ${}^1/_{12} = 0{,}083$)

Alle diese Parameteränderungen lassen sich zwanglos erklären: Die Abweichung des Ba-Parameters rührt davon her, dass Ba durch die Transformation eine andere Ti-Umgebung in zweiter Sphäre erhält, während das Koordinationspolyeder erster Sphäre (Kuboktaeder) erhalten bleibt.

Die Abweichung des TiPt-Parameters vom Idealwert bedeutet, dass die Ti^{4+}- bzw. Pt^{4+}-Ionen in den Oktaedern mit gemeinsamer Fläche (Doppeloktaeder) auseinandergedrängt werden. Mit den idealisierten Parametern berechnet sich der Abstand Ti-Ti bzw. Ti-Pt in den Doppeloktaedern zu 2,34 Å. Durch die Parameteränderung wird er zu 2,80 Å*).

Abstandstabelle (in Å).

	O in (*k*)	O in (*j*)
Ti in (*a*)	1,96	—
Ti, Pt in (*f*) . . .	1,96	2,16
Ba in (*b*)	2,96	2,85
Ba in (*f*)	2,85	2,74
	2,88	

Der O-Parameter stellt sich so ein, dass sich in den Einzeloktaedern, die ausschliesslich mit Ti zentriert sind, ein Abstand Ti-O

*) Die Autoren[3]) geben den Abstand 2,96 Å an. Es ist möglich, dass die Zusammensetzung $BaTiO_3$, mit der sie rechnen und die sie von MATTHIAS[4]) übernommen haben, falsch ist. Wenn man die Substitution von Ti durch Pt nicht berücksichtigt, ergibt sich ein zu grosser Abstand.

von 1,96 Å ergibt, was gerade der Summe der Goldschmidt'schen Ionenradien entspricht. Derselbe Ti-O bzw. Pt-O-Abstand stellt sich auch in den Doppeloktaedern gegenüber den O ein, die nicht der gemeinsamen Fläche angehören. Der Abstand des Ti bzw. Pt gegen die O der gemeinsamen Fläche beträgt 2,16 Å.

3. Die rhombische Struktur.

a) *Die Kristallklasse.*

Die Lauesymmetrie ist, wie Fig. 5 zeigt: D_{2h}. Die bräunlichen, durchscheinenden Kristalle haben meist einen blättchenförmigen, seltener einen mehr säuligen Habitus. Fig. 6 zeigt die Idealgestalt.

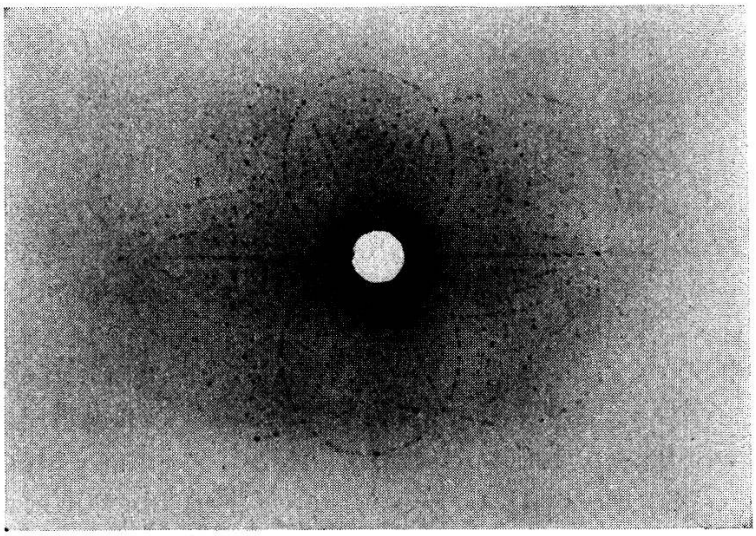

Fig. 5.
Lauebild, Durchstrahlung || [100].

Bei den sehr vielen untersuchten Exemplaren war meist nur ein Ende mit ausgebildeten (111)-Flächen vorhanden. Die Wahl des Achsensystems wurde in üblicher Weise so getroffen, dass die *b*-Achse der längsten Kante der Elementarzelle entspricht. Sie steht dann senkrecht auf der Blättchenebene.

Das kristallographische Achsenverhältnis wurde aus Messungen mit einem zweikreisigen Goldschmidt-Reflexionsgoniometer*) bestimmt. Die Mittlung der Messungen an 4 Kristallen ergab ein Achsenverhältnis, das mit dem röntgenographischen in guter Übereinstimmung ist:

Kristallographisch: $a:b:c = 1{,}00 : 1 : 0{,}435$
mit den mittleren Fehlern $\pm\ 0{,}01 \quad \pm\ 0{,}05$
Röntgenographisch: $a:b:c = 0{,}981 : 1 : 0{,}432$

*) Herrn Prof. Dr. R. L. Parker sei gedankt, dass er uns dieses Instrument zur Verfügung stellte.

Die wenigen Kristalle, welche beide Enden ausgebildet hatten, zeigten, dass die (111)-Flächen eine Dipyramide bilden. Dieser Befund wird noch dadurch gestützt, dass alle einseitig ausgebildeten Kristalle die gleichen Pyramiden zeigen. Wenn in der c-Richtung eine polare Digyre vorhanden wäre, so wäre es sehr unwahrscheinlich, dass alle Kristalle von der Anwachsfläche immer nur in einer Richtung der polaren Digyre gewachsen wären.

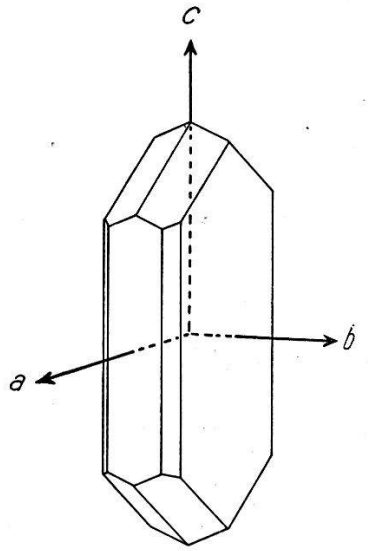

Fig. 6.
Idealhabitus.

Da die Dipyramide als Einheitsfläche nur für die holoedrische Kristallklasse charakteristisch ist und da zudem kein Piezoeffekt mit der Giebe-Scheibe-Methode nachgewiesen werden konnte, so erscheint D_{2h} als die weitaus wahrscheinlichste Kristallklasse. Sie soll im folgenden allein in Betracht gezogen werden.

b) *Die Dimensionen der Elementarzelle.*

$$a = 13{,}09 \pm 0{,}01 \text{ Å}$$
$$b = 13{,}33 \pm 0{,}01 \text{ Å}^{*)} \qquad \text{bei } 18^0 \text{ C}$$
$$c = 5{,}77 \pm 0{,}03 \text{ Å}$$

Mit der pyknometrischen Dichte $\varrho_p = 6{,}45$ g/cm³ ergibt sich die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle zu $n = 3{,}91 \cong 4$. Berechnet man mit $n = 4$ die röntgenographische Dichte, so erhält man $\varrho_r = 6{,}61$ g/cm³. Die systematische Abweichung ist wahrscheinlich auf unvollkommenen Kristallbau zurückzuführen.

*) Ein von B. Matthias in USA bei uns unbekannten Zuchtbedingungen hergestellter rhombischer Kristall ergibt innerhalb der Fehlergrenze genau dieselbe b-Achse.

c) *Translationsgruppe und Raumgruppe.*

Die Translationsgruppe ergab sich eindeutig aus den Schichtlinienabständen zweier Drehkristallaufnahmen um die Diagonalen [101] und [011]. Die Unterteilung der Diagonale [011] schliesst die Gitter P, I, B und C aus. Das Fehlen der Zentrierung der Diagonale [101] schliesst weiter noch F aus, so dass die rhombische Zelle a-zentriert sein muss.

Für die Flächenstatistik standen Drehkristallaufnahmen um alle drei Achsen sowie Weissenberg-Goniometeraufnahmen*) ihrer Äquatorschichtlinien zur Verfügung. Die Übersicht über etwa 250 eindeutig indizierbare Interferenzen lässt folgende Auslöschungsgesetze erkennen:

hkl nur mit $k + l = 2\,n$ vorhanden (Gitter A)
$hk0$ nur mit $k = 2\,n$ vorhanden
$0kl$ nur mit $k = 2\,n$ und $l = 2\,n$ vorhanden
$h0l$ nur mit $h = 2\,n$ und $l = 2\,n$ vorhanden

Diese Auslöschungsgesetze sind charakteristisch für die Raumgruppe

$$D_{2h}^{18} - \text{Abam}$$

Die Strukturbestimmung auf rein röntgenographischem Wege fortzusetzen erwies sich als aussichtslos. Es wurde daher versucht, auf Grund metrischer und kristallchemischer Überlegungen eine Struktur zu suchen, welche die beobachtete Intensitätsabfolge richtig wiedergibt.

d) *Herleitung der Struktur.*

Die c-Achse hat genau die Länge der doppelten Oktaederkante. Daraus folgt:

Je zwei Kanten eines Oktaeders müssen parallel c verlaufen, d. h. es bilden sich Ketten nach [001], wobei die Oktaeder mit einer gemeinsamen Kante unmittelbar übereinanderstehen können, oder die Kette kann alternierend sein: ein Oktaeder rechts, dann eines links, und so fort.

Die Oktaederkante wird damit $k = {}^1/_2 \cdot 5{,}77$ Å $= 2{,}88$ Å.

Die b-Achse lässt sich darstellen als $b = 8 \cdot k/\sqrt{3} = 13{,}33$ Å. Der Strecke $k/\sqrt{3}$ entspricht keine einfache Grösse im Oktaeder, jedoch beträgt der Abstand d zweier gegenüberliegender Flächen

$$d = \frac{k}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{3}\,.$$

*) Diese Aufnahmen konnten im röntgenographischen Institut der ETH. gemacht werden. Dessen Leiter, Herrn Prof. Dr. E. Brandenberger sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

$8d$ ist somit so abzutragen, dass es sich als das $1/\sqrt{2}$-fache auf die b-Achse projiziert:

Die Oktaeder sind also so anzuordnen, dass zwei parallele Flächen um 45^0 gegen die a- und b-Achse geneigt sind (Fig. 7).

Nimmt man als Wahrscheinlichstes an, dass die vierzählige Punktlage (a) mit Ti oder Pt besetzt sei, so hat man für 8 weitere Oktaeder eine 8-zählige Lage zu suchen, die einen gitterhaften Zusammenhang ergibt. Das ist der Fall, wenn das weitere Oktaeder mit dem ersten (dessen Zentrum die Punktlage (a) ist) eine Fläche gemeinsam hat. Die Raumgruppensymmetrie bedingt dann, dass sich auch auf der entgegengesetzten Seite ein Oktaeder mit Flächenberührung anschliesst.

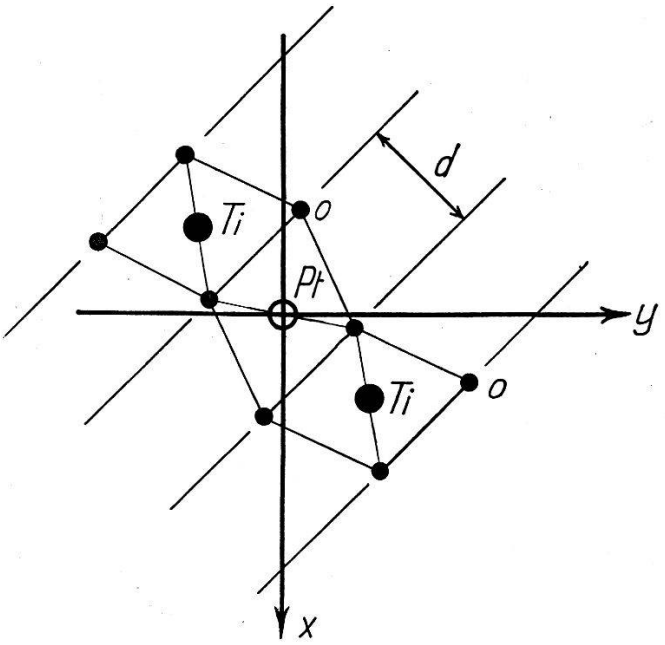

Fig. 7.

Es entstehen so Gruppen von drei Oktaedern, die sich mit gemeinsamen Flächen aneinanderschliessen (Fig. 7). Ihres charakteristischen Aussehens wegen werden diese Gruppen im folgenden als Z-Gruppen bezeichnet. Verschiedene Z hängen unter sich durch gemeinsame Ecken zusammen.

Bei dieser Anordnung ergibt sich das richtige Verhältnis von (Ti + Pt) zu O. Es lassen sich auch für Ba genau zwei 8-zählige Punktlagen finden, die die richtigen Abstandsverhältnisse ergeben. Die Umgebung des Ba ist unregelmässig und die Kz = 10.

Rechnet man mit idealen Oktaedern, so wird die Intensitätsabfolge der niedrig indizierten Interferenzen gut wiedergegeben, wenn man die Pt^{4+}-Ionen in der Punktlage (a), d. h. im mittleren

Oktaeder einer Z-Gruppe annimmt. Statistische Verteilung des Pt auf alle Oktaederzentren führt auf Widersprüche mit der beobachteten Intensitätsabfolge.

Die idealisierten Parameter wurden in der Weise noch modifiziert, dass sich die Ionenabstände nach Möglichkeit ausgleichen.

Es ergibt sich folgende Struktur in D_{2h}^{18}:

4 Pt	in (a)	(000)		
8 Ti	in (f)	$(xy0)$	mit	$x = 0{,}133$
				$y = {}^1/_8$
8 Ba_I	in (f)	$(xy0)$	mit	$x = 0{,}146$
				$y = 0{,}473$
8 Ba_{II}	in (f)	$(xy0)$	mit	$x = 0{,}392$
				$y = 0{,}268$
8 O_I	in (f)	$(xy0)$	mit	$x = 0{,}146$
				$y = -0{,}026$
8 O_{II}	in (f)	$(xy0)$	mit	$x = 0{,}101$
				$y = 0{,}276$
16 O_{III}	in (g)	(xyz)	mit	$x = 0{,}019$
				$y = 0{,}107$
				$z = {}^1/_4$
8 O_{IV}	in (e)	$(\frac{1}{4}\ y\ \frac{1}{4})$	mit	$y = 0{,}145$

Abstandstabelle (in Å).

	O_I	O_I in $z = \frac{1}{2}$	O_{II}	O_{III}	O_{IV}
Pt	1,94	—	—	2,04	—
Ti	2,02	—	2,06	2,10	2,11
Ba_I	2,72	2,88	2,71	2,82 2,79	3,02
Ba_{II}	2,79	2,89	2,81	2,85 2,76	2,86
Ti – Pt 2,41			Ba – Ba 3,88 3,95	4,08 4,22	

Mit diesen Parameterwerten erhält man über alle Interferenzen eine gute Übereinstimmung der beobachteten (geschätzten) und der berechneten Intensitätsabfolge.

Fig. 8 zeigt die Anordnung und Verknüpfung der undurchsichtig gedachten Oktaeder, welche in den Zentren mit Ti oder Pt besetzt

sind. Die Lage der Ti und Pt ist im oberen vorderen Z eingezeichnet, welches auf der Höhe der Deckfläche der dargestellten Elementarzelle aufgeschnitten ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden links und hinten 2 Z-Gruppen weggelassen.

e) *Der Gitter-Zusammenhang.*

Das Sauerstoffgitter.

An ein Oktaeder mit Pt im Zentrum schliessen sich mit Flächenberührung beidseitig je ein mit Ti zentriertes Oktaeder an. Diese Z-Anordnung ist das Grundmotiv. Es findet sich z. B. in den Ecken der Elementarzelle und in der Mitte der Fläche (100) (a-Zentrierung). In $a/2$ dagegen liegen immer Z, welche gegen die Achsen im entgegengesetzten Sinne gedreht sind.

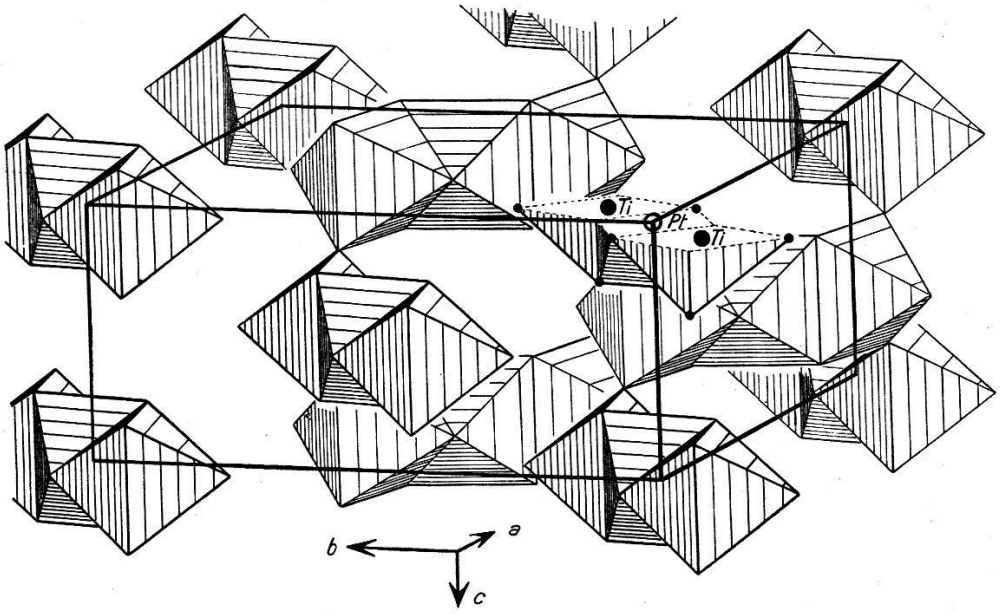

Fig. 8.

Anordnung der O-Oktaeder in der rhombischen Struktur.

Der Zusammenhang der Z entsteht dadurch, dass immer die äussern, oberen und unteren Ecken der Ti-zentrierten Oktaeder (O_{IV} in $z = {}^1/_4$ und ${}^3/_4$) gleichzeitig zwei Z angehören, nämlich einem Z in normaler und einem in gedrehter Stellung. In der c-Richtung ergeben sich so die früher geforderten alternierenden Ketten, welche ihrerseits parallel zur Fläche (010) zu gewellten Schichten zusammentreten.

Anordnung der Ba-Ionen.

Je zwei Ba-Ionen befinden sich in gegenüberliegenden Spitzen von Oktaedern, deren Zentren nicht von einem Kation besetzt sind. Solche Oktaeder treten im pseudokubischen $BaTiO_3$ (Fig. 9) und im hexagonalen Ba-Platinat-Titanat auf.

Auch diese Ba-Oktaeder treten zu Z-Anordnungen zusammen, die mit gleicher Orientierung jeweilen unter und über einem (Ti, Pt)-Z angeordnet sind und mit diesem die in $z = {}^1/_4$ und $z = {}^3/_4$ liegenden Kanten gemeinsam haben.

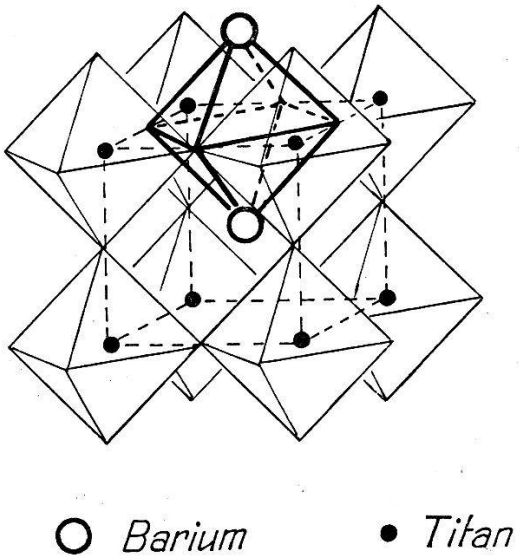

Fig. 9.
Anordnung des Ba im Perowskittyp.

Die Eindeutigkeit und damit auch die Richtigkeit der abgeleiteten Struktur lässt sich nicht beweisen. Dass die gefundene Struktur mit keiner Beobachtung im Widerspruch ist, dass sie zwanglos die richtigen Abstands- und Intensitätsverhältnisse ergibt, sowie ihre Beziehungen zur hexagonalen Struktur sprechen für ihre Richtigkeit.

4. Die Verwandtschaft der beiden Strukturen.

Im Gegensatz zum pseudokubischen $BaTiO_3$ tritt in der hexagonalen und der rhombischen Struktur Flächenberührung von Oktaedern auf. Alle im Ilmenit-α-Korundtyp kristallisierenden Titanate weisen Oktaeder mit gemeinsamen Flächen auf, wobei vorzugsweise in den beiden Oktaedern verschiedene Kationen sitzen, z. B. Fe und Ti im Ilmenit. In Analogie dazu ist es einleuchtend, dass Pt in Oktaedern mit Flächenberührung auftritt.

Damit wird auch verständlich, dass in der rhombischen Struktur Pt im mittleren Oktaeder einer Z-Gruppe auftritt.

Flächenberührung von Oktaedern ergibt rein geometrisch einen wesentlich kleineren Abstand von Zentrum zu Zentrum als Ecken- oder Kantenberührung. Die Kationen in benachbarten Oktaederzentren werden infolge der starken elektrostatischen Abstossung auseinandergedrängt. In der hexagonalen Struktur ergibt sich die entsprechende Verschiebung der Ti- bzw. Pt-Ionen zwangsläufig aus den Röntgenintensitäten. Bei der rhombischen Struktur ergibt sich eine entsprechende Deformation der Oktaeder aus Symmetriegründen. Der Abstand Ti-Pt beträgt hier 2,41 Å, ähnlich wie man ihn im Ilmenit findet. In der hexagonalen Struktur beträgt der Abstand Ti-Ti bzw. Pt-Ti 2,80 Å, was den bessern Ausweichmöglichkeiten des O-Gitters zuzuschreiben ist.

Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Verwandtschaft der kubischen, hexagonalen und rhombischen Struktur:

	kubisch	hexagonal	rhombisch
Raumgruppe . .	O_h^1 (ideal)	D_{6h}^4	D_{2h}^{18}
Formel der Elementarzelle .	$BaTiO_3$	$6\,(BaTi_{0,75}Pt_{0,25}O_3)$	$4\,(Ba_4Ti_2PtO_{10})$
Dichte:			
röntgenographisch	6,04 g/cm³	6,8 g/cm³	6,61 g/cm³
pyknometrisch .	6,04 g/cm³	6,8 g/cm³	6,45 g/cm³
Verknüpfung der Oktaeder	Eckenberührung	Flächenberührung von je 2 Okt. sonst Eckenberührung	Flächenberührung von je 3 Okt. sonst Eckenberührung
mittlerer Abstand Ti—O .	2,0 Å	2,03 Å	2,08 Å
Barium: Ba in gegenüberliegenden Ecken von Oktaedern ohne Kation im Zentrum			
Kz	12	12 Abstände nicht einheitlich	10 Abstände nicht einheitlich
Umgebung . . .	regelmässig Kubooktaeder	deformiertes Kubooktaeder	unregelmässig

Helen D. Megaw[5]) führt die ferroelektrischen Eigenschaften des pseudokubischen $BaTiO_3$ auf die zu grossen TiO_6-Oktaeder zurück.

Die hexagonale und die rhombische Struktur weisen beide noch grössere Oktaeder auf. Abnormale dielektrische Effekte sind aber darum nicht möglich, weil die Ti-Ionen infolge der Flächenberührung der sie umgebenden Oktaeder in eine stabile Gleichgewichtslage gedrängt werden.

Herrn Prof. Dr. P. Scherrer, der die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte, sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Physikalisches Institut der ETH., Zürich.

Literaturverzeichnis.

[1]) H. Blattner, B. Matthias, W. Merz, Helv. Phys. Acta **20**, 225 (1947).
[2]) L. L. de Koninck, Z. anal. Chem. **18**, 569 (1879).
F. Mylius, C. Hüttner, Z. Instr. **26**, 191 (1906).
[3]) H. T. Evans, R. D. Burbank, Journ. Chem. Phys. **16**, 634 (1948).
[4]) B. T. Matthias, Nature **161**, 325 (1948).
[5]) Helen D. Megaw, Proc. Roy. Soc. **189** (1947).