

Strontium-undecaotellurat, SrTe₅O₁₁, eine CaF₂-Defektstruktur und ihre Beziehung zur Struktur einfacher Gläser

VON HANS-GEORG BURCKHARDT UND MARTIN TRÖMEL

Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 30. März 1983; angenommen am 20. Juni 1983)

Abstract. Metastable, $M_r = 901.61$, cubic, $Fm\bar{3}m$, $a = 5.655$ (1) Å, $V = 180.8$ (1) Å³, $Z = \frac{2}{3}$, $D_m = 5.48$ (7) Mg m⁻³, $D_x = 5.519$ (3) Mg m⁻³, $F(000) = 257\frac{1}{3}$. Powder diffraction, Cu K α radiation, $\lambda = 1.54178$ Å, room temperature. $R = 0.081$, nine reflections. Samples prepared by quenching 1SrO:5TeO₂ melts. Te and Sr atoms statistically distributed over the Ca positions, O atoms and vacancies over the F positions of the CaF₂ structure. All atoms are displaced at random from their ideal positions, causing apparently high temperature factors. In SrTe₅O₁₁, a high degree of short-range disorder contrasts with pronounced long-range order.

Einleitung. Bei der Untersuchung des Systems SrO–TeO₂ fanden wir bei der Zusammensetzung 1:5 eine Verbindung, die kubisch flächenzentriert kristallisiert und bemerkenswerte strukturelle Besonderheiten aufweist.

Experimentelles. Bei schnellem Abschrecken entsprechend zusammengesetzter Schmelzen von ca 930 K auf die Temperatur flüssigen Stickstoffs erhielten wir gelegentlich Gläser, meist aber eine gelbliche mikrokristalline Substanz. Diese entstand auch dann, wenn Schmelzen in Goldschiffchen aus dem Ofen genommen und zur raschen Abkühlung auf einen Metallblock gestellt wurden. Diese kubisch flächenzentrierte Phase tritt nur in der Umgebung der genannten Zusammensetzung auf. Röntgenographisch waren daneben SrTe₅O₅ bei einer Zusammensetzung von 1:4,26 bzw. TeO₂ bei 1:5,67 nachweisbar, so dass die idealisierte Zusammensetzung SrTe₅O₁₁ gerade in den Bereich der röntgenographisch reinen kubischen Phase fällt. Kühlt man entsprechende Proben langsam ab oder heizt die kubische Verbindung auf, so bilden sich bei Temperaturen über 720 K Gemische von TeO₂ mit einer tellurärmeren Verbindung der ungefähren Zusammensetzung 3SrO.14TeO₂ = 'Sr₃Te₁₄O₃₁'. Eine Oxidation zu sechswertigem Tellur wurde in keinem Fall beobachtet.

Die Gitterkonstante wurde mit einem Rigaku Pulverdiffraktometer mit Pb(NO₃)₂ [$a = 7,8566$ Å

(*International Tables for X-ray Crystallography*, 1968)] als innerem Standard bestimmt. Intensitäten aller messbaren Reflexe (bis einschliesslich 422) wurden mit dem gleichen Gerät bei linearer Interpolation des Untergrundes als Integralintensitäten bestimmt. Alle Reflexe von SrTe₅O₁₁ waren geringfügig verbreitert.

Die pyknometrische Dichtebestimmung mit Toluol ergab $Z = 0,6621$ (9) $\approx \frac{2}{3}$. Dies entspricht vier Schweratomen in der Zelle und macht die Annahme einer statistischen Verteilung der Tellur- und Strontiumatome auf die Plätze eines flächenzentrierten Gitters unumgänglich. Da das Verhältnis Sauerstoffatome/Schweratome in der Formel dem Wert 2 nahekommt und die Gitterkonstante der eines Oxids mit Fluoritstruktur entspricht, wurde dieser Strukturtyp zugrundegelegt. Die Rechnungen wurden mit dem XRAY-System (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972) ausgeführt. Atomformfaktoren der ungeladenen Atome nach *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) wurden über 5 Te und 1 Sr gemittelt. Für die Sauerstoffatome wurde die Besetzungsdichte 0,9167 angesetzt. Dieses Modell gibt mit hohen Temperaturfaktoren die F -Werte gut wieder ($R = 0,081$ für 9 Reflexe, s. Tabelle 1; Parameteränderungen/Standardabweichungen kleiner als 10⁻⁴ im letzten Zyklus). Damit resultierte folgendes Strukturmodell: Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, $\frac{2}{3}$ Sr und $\frac{10}{3}$ Te statistisch verteilt in 4(a), $B = 12$ (1) Å²; $\frac{22}{3}$ O und $\frac{2}{3}$ Leerstellen statistisch verteilt in 8(c), $B = 18$ (5) Å².

Die ausserordentlich hohen Temperaturfaktoren beider Atomlagen zeigen sich auch darin, dass über 422 hinaus keine Reflexe mehr beobachtet wurden.

Tabelle 1. Pulveraufnahme von SrTe₅O₁₁

$2\theta_{\text{exp.}}$ (°)	I/I_0	$d_{\text{exp.}}$ (Å)	hkl	$ F_o $	σ	F_c
27.31	100	3.265	1 1 1	133.5	0.6	129.7
31.65	21	2.827	2 0 0	81.6	0.9	89.5
45.36	19	1.999	2 2 0	82.3	1.0	82.7
53.76	13	1.705	3 1 1	56.9	1.1	51.3
56.37	2	1.632	2 2 2	45.4	3.4	40.8
66.11	0.3	1.413	4 0 0	24.0	5.9	32.5
72.91	1	1.297	3 3 1	24.0	1.8	21.9
75.12	0.8	1.265	4 2 0	20.6	2.6	18.4
83.79	0.2	1.154	4 2 2	10.1	4.3	13.7

Diskussion. $\text{SrTe}_5\text{O}_{11}$ kann als eine durch SrO stabilisierte TeO_2 -Modifikation mit Fluoritstruktur aufgefasst werden. Dabei bleibt aber unverständlich, wie sich vierwertiges Tellur in die hexaedrisch koordinierten Plätze dieser Struktur einfügt. Die Regeln, die für die Sauerstoffkoordination des vierwertigen Tellurs gelten (Brown, 1974; Trömel, 1980), lassen sich mit deformiert oktaedrischen Sauerstoffumgebungen gut vereinbaren (vgl. auch Alcock, 1972), während in hexaedrischer Umgebung die erforderliche Anordnung dreier Sauerstoffatome in einem nahezu gleichseitigen Dreieck mit Seitenlängen von *ca* 2,8 Å fehlt. Wird daher Tellur(IV) in eine Fluoritstruktur eingebaut, so hat man starke, von Gitterplatz zu Gitterplatz wechselnde Verschiebungen der Tellur- und Sauerstoffatome aus ihren Lagen zu erwarten, denen sich auch Strontium mit seiner wenig starren Koordinationsgeometrie anpassen kann. Diese Verschiebungen kommen in den extrem hohen scheinbaren Temperaturfaktoren zum Ausdruck, die hier mit Sicherheit nicht durch die thermische Bewegung der Atome bedingt sind.

Da diese regellosen Verschiebungen aus den idealen Lagen beide Atompositionen betreffen, liegt hier eine kristalline Substanz mit ungewöhnlich starker und vielfältiger Fehlordnung vor: statistische Verteilung zweier Schweratome auf den Metallplätzen in Verbindung mit ausgeprägter dreidimensionaler Lagefehlordnung; dazu noch stärkere dreidimensionale Lagefehlordnung des statistisch unvollständig besetzten Anionenteilgitters. Die hochgradige Fehlordnung kommt auch im Infrarotspektrum der Verbindung zum Ausdruck, für dessen Anfertigung wir Herrn Dr. E.-J. Zehnder danken: Es zeigt nur zwei sehr breite, unstrukturierte, wenig charakteristische Banden, die mit Maxima bei *ca* 330 cm^{-1} bzw. *ca* 620 cm^{-1} (Schulter bei *ca* 720 cm^{-1}) im Bereich der bei kristallinen

Telluraten(IV) auftretenden Schwingungsbanden liegen. Das Spektrum ähnelt damit stark dem von Telluritgläsern. Während Gläser keine Fernordnung zeigen, aber in den einfachsten Fällen, z.B. im SiO_2 -Glas, eine ausgeprägte Nahordnung aufweisen, liegen die Verhältnisse hier gerade umgekehrt. Die Nahordnung ist so stark gestört, dass sie kaum noch als definiert angesehen werden kann. Dagegen findet sich eine ausgeprägte Fernordnung hoher Symmetrie. Es liegt nahe, hier von einem 'Anti-Glas' zu sprechen. Ermöglicht wird diese eigenartige Fehlordnung wohl hauptsächlich durch die Variabilität der Sauerstoffkoordination des vierwertigen Tellurs, das auch in kristallinen Verbindungen Koordinationszahlen zwischen 3 und 5 und vielfältige Übergänge zwischen ihnen aufweist (Brown, 1974; Trömel, 1980).

Wir danken Frau E. Münch für ihre Mitwirkung an den Versuchen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchung sowie dem Hochschulrechenzentrum der Universität Frankfurt für Rechenzeit an der DEC 1091.

Literatur

- ALCOCK, N. W. (1972). *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **15**, 1–58.
 BROWN, I. D. (1974). *J. Solid State Chem.* **11**, 214–233.
International Tables for X-ray Crystallography (1968). Bd. III. Birmingham: Kynoch Press.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. W. & HALL, S. R. (1972). XRAY-System. Tech. Rep. TR192. Computer Science Center, Univ. Maryland, College Park, Maryland.
 TRÖMEL, M. (1980). *J. Solid State Chem.* **35**, 90–98.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 1323–1325

Powder Neutron Diffraction Study of the Perovskites CaTiO_3 and CaZrO_3

BY H. J. A. KOOPMANS, G. M. H. VAN DE VELDE AND P. J. GELLINGS

Twente University of Technology, Laboratory of Inorganic Chemistry and Materials Science, PO Box 217, 7500 AE Enschede, The Netherlands

(Received 27 April 1983; accepted 28 June 1983)

Abstract. CaTiO_3 : $M_r = 136.0$, orthorhombic, *Pcmm*, $a = 5.3829$ (3), $b = 7.6453$ (4), $c = 5.4458$ (3) Å, $V = 224.12$ (4) Å³, $Z = 4$, $D_x = 4.031$ g cm⁻³, $R_{\text{profile}} = 4.52\%$ for 54 reflections. CaZrO_3 : $M_r = 179.3$, orthorhombic, *Pcmm*, $a = 5.5912$ (1), $b = 8.0171$ (2),

$c = 5.7616$ (1) Å, $V = 258.26$ (2) Å³, $Z = 4$, $D_x = 4.611$ g cm⁻³, $R_{\text{profile}} = 4.01\%$ for 55 reflections. Both compounds: $\lambda(\text{neutrons}) = 2.5907$ (3) Å, $T = 300$ K. The structures consist of slightly deformed BO_6 octahedra ($B = \text{Ti, Zr}$), which are rotated with respect