

Letter

Zur Kenntnis von $\text{BaSrPbMn}_2\text{Al}_9\text{O}_{20}$

A. Teichert und Hk. Müller-Buschbaum

*Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts Universität Olshausenstr.
40–60 W-2300 Kiel (FRG)*

(Eingegangen am 20. September 1991)

Vor kurzem berichteten wir über die Synthese und Kristallstruktur von $\text{Pb}_3\text{MnAl}_{10}\text{O}_{20}$ [1]. Diese Verbindung ist isotyp zu $\text{Pb}_3\text{GeAl}_{10}\text{O}_{20}$ [2] und weiteren Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{A}_3\text{M}^{4+}\text{M}^{3+}_{10}\text{O}_{20}$ ($\text{A} \equiv \text{Pb, Sr, Ba}$; $\text{M}^{4+} \equiv \text{Si, Ge, Sn, Ti}$; $\text{M}^{3+} \equiv \text{Al, Ga, Fe, In}$) [2–8]. Von Interesse ist bei allen aufgeführten Stoffen vor allem die Verteilung der Kationen auf die in Frage kommenden Gitterplätze, wobei die Verteilung der kleinen drei- und vierwertigen Ionen (M^{3+} , M^{4+}) bereits mehrfach untersucht wurde. Da jedoch auch die Sauerstoffumgebungen der beiden kristallographischen Positionen der großen zweiwertigen Ionen (A) ausgesprochen unterschiedlichen Charakter haben, ist es interessant, eine Verbindung darzustellen, in der sowohl Pb^{2+} - als auch Erdalkalimetallionen vorhanden sind.

Eine 10-tägige Reaktion von BaCO_3 , SrCO_3 , PbO , MnO_2 und Al_2O_3 bei 700°C im Korundschiffchen ergab gut ausgebildete rote Einkristalle, deren analytische Untersuchung mit Hilfe energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR50, EDX-System Link AN 10000) erfolgte.

Die röntgenographische Untersuchung von $\text{BaSrPbMn}_2\text{Al}_9\text{O}_{20}$ ergab die erwartete Isotypie zu $\text{Pb}_3\text{GeAl}_{10}\text{O}_{20}$. Die Meßbedingungen und kristallographischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Parameterverfeinerung wurde mit dem Programm SHELX-76 [9] vorgenommen. Die endgültigen Werte zeigt Tabelle 2. In Tabelle 3 sind die wichtigsten Metall–Sauerstoff-Abstände aufgeführt.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß die gestaucht oktaedrisch von Sauerstoff koordinierte A^{2+} -Position (Tabelle 2, Lage (2a)) ausschließlich von Ba^{2+} besetzt wird. Dabei ergeben sich zwei relativ kurze Barium–Sauerstoff-Abstände, die jedoch in den isotyp kristallisierenden Verbindungen $\text{Ba}_3\text{TiAl}_{10}\text{O}_{20}$ [3, 7] und $\text{Ba}_3\text{SnFe}_{10}\text{O}_{20}$ [4] ebenfalls gefunden wurden und somit für diesen Strukturtyp charakteristisch sind. Die Pb^{2+} - und Sr^{2+} -Ionen sind statistisch auf der fünffach von O^{2-} -Ionen koordinierten kristallographischen Lage (4i) verteilt. Diese kristallchemische Äquivalenz von Strontium und zweiwertigem Blei ist schon häufig beobachtet worden, z.B. in

TABELLE 1

Kristallographische Daten und Meßbedingungen für BaSrPbMn₂Al₉O₂₀

Raumgruppe	C_{2h}^3-C2/m
Gitterkonstanten (Å)	$a = 15,438(10)$ $b = 11,330(7)$ $c = 4,957(3)$ $\beta = 108,43(4)^\circ$
Zellvolumen (Å ³)	822,6
Formeleinheiten/Elementarzelle	$Z = 2$
Diffraktometer	Siemens AED2
Strahlung/Monochromator	Mo K α , Graphit
Korrekturen	Polarisations- und Lorentzfaktor, Absorption (empirisch, Programm EMPIR, Fa. Stoe u. Cie.)
2 θ -Meßbereich	5°–70°
Variable Meßzeit (s)	1,5–4,0
Abtastung	Ω 2 θ
Methode	Background-peak-background
Anzahl der Reflexe	567 ($F_o > 6\sigma(F_o)$)
Gütefaktor bei isotroper Verfeinerung	$R = 0,090$; $R_w = 0,077$ ($w = 4,225/\sigma^2(F_o)$) $R_w = \sum \ F_o\ - F_c \ w^{1/2} / \sum F_o\ w^{1/2}$

TABELLE 2

Parameter für BaSrPbMn₂Al₉O₂₀ mit Standardabweichungen in Klammern. In der Raumgruppe C_{2h}^3-C2/m sind folgende Punktlagen besetzt

	Lage	x	y	z	B (Å ²)
Ba	(2a)	0,0	0,0	0,0	1,54(9)
0,5Sr/0,5Pb	(4i)	0,7201(2)	0,0	0,7059(6)	1,38(6)
Mn ⁴⁺	(2b)	0,0	0,5	0,0	1,35(17)
0,5Al/0,5Mn ³⁺	(4h)	0,0	0,3647(7)	0,5	0,62(13)
Al(1)	(8j)	0,1356(6)	0,2874(6)	0,1676(20)	0,43(12)
Al(2)	(8j)	0,1472(7)	0,1375(7)	0,6603(21)	0,71(13)
O(1)	(8j)	0,4129(12)	0,2460(18)	0,5699(39)	0,86(30)
O(2)	(8j)	0,4288(11)	0,1199(16)	0,1023(36)	0,44(29)
O(3)	(8j)	0,2381(12)	0,3599(17)	0,3261(39)	0,84(32)
O(4)	(4i)	0,4339(18)	0,0	0,6040(61)	0,92(47)
O(5)	(4i)	0,8943(17)	0,0	0,4770(53)	0,41(40)
O(6)	(8j)	0,3611(13)	0,3473(17)	0,0007(37)	0,92(32)

Pb_{8,6}Sr_{0,4}Al₈O₂₁ [10], Sr_{1,33}Pb_{0,67}Al₆O₁₁ [11] und Pb_{0,46}Sr_{2,46}Y_{0,5}Ca_{0,5}Cu₂O_{6,3} [12].

Die oktaedrisch von Sauerstoffionen koordinierte Position (2b) ist ausschließlich mit Mn⁴⁺-Ionen besetzt, wogegen auf der ebenfalls oktaedrisch koordinierten Metallage (4h) eine statistische Verteilung von Al³⁺- und Mn³⁺-Ionen im Verhältnis 1:1 realisiert ist. Analogien hierzu finden sich etwa in

TABELLE 3

Interatomare Abstände (Å) für BaSrPbMn₂Al₉O₂₀ mit Standardabweichungen in Klammern

Ba–O(5)	2,590(23) (2×)	Al(1)–O(3)	1,735(19)
–O(6)	2,756(20) (4×)	–O(1)	1,736(24)
		–O(2)	1,744(18)
Pb, Sr–O(4)	2,388(24)	–O(6)	1,748(21)
–O(3)	2,544(20) (2×)		
–O(6)	2,803(18) (2×)	Al(2)–O(6)	1,734(23)
		–O(5)	1,739(13)
Mn–O(4)	1,905(27) (2×)	–O(3)	1,751(22)
–O(2)	1,914(19) (4×)	–O(1)	1,799(20)
Al, Mn–O(2)	1,938(16) (2×)		
–O(1)	1,948(21) (2×)		
–O(4)	1,997(22) (2×)		

Mn³⁺-haltigem Hollandit und Cryptomelan [13], in BaMn_{0.12}Al_{1.88}O₄ [14] sowie im Mn³⁺-haltigen Aluminiumsilikat Kanonait [15]. Die tetraedrisch koordinierten Positionen sind ausschließlich mit Al³⁺-Ionen besetzt.

Literatur

- 1 A. Teichert und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, 170 (1991) 315.
- 2 H. Vinek, H. Völlenke und H. Nowotny, *Monatsh. Chem.*, 101 (1970) 275.
- 3 M. C. Cadee, D. J. W. Ijdo und G. Blasse, *J. Solid State Chem.*, 41 (1982) 39.
- 4 M. C. Cadee, G. C. Verschoor und D. J. W. Ijdo, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 39 (1983) 921.
- 5 J. P. Guha, D. Kolar und B. Volavsek, *J. Solid State Chem.*, 16 (1976) 49.
- 6 J. P. Guha, *J. Solid State Chem.*, 34 (1980) 17.
- 7 G. D. Fallon, B. M. Gatehouse und P. J. Wright, *J. Solid State Chem.*, 60 (1985) 203.
- 8 W. L. Konijnendijk, J. G. Verlijndonk, W. H. M. M. van de Spijker und G. M. Boogerd, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 62 (1979) 626.
- 9 G. M. Sheldrick, *SHELX-Program for Crystal Structure Determination*, Version 1.1.1976, Cambridge, 1976.
- 10 K. B. Plötz und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.*, 37 (1982) 108.
- 11 K. B. Plötz und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, 491 (1982) 253.
- 12 T. Rouillon, J. Provost, M. Hervieu, D. Groult, C. Michel und B. Raveau, *Physica C*, 159 (1989) 201.
- 13 J. E. Post, R. B. von Dreele und P. R. Buseck, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 38 (1982) 1056.
- 14 K. Sander und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, 468 (1980) 197.
- 15 Z. Weiss, S. W. Bailey und M. Rieder, *Am. Mineral.*, 66 (1981) 561.