

Über ein weiteres Halogeno–Oxoindat $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ mit $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Struktur*

M. Abed und Hk. Müller-Buschbaum

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

(Eingegangen am 17. Juli 1991)

Abstract

$\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ was prepared by flux-aided solid state reaction and single crystals were investigated by X-ray techniques. It crystallizes with tetragonal symmetry (space group $D_{4h}^{17}-I4/mmm$; $a = 4.2546 \text{ \AA}$; $c = 25.8552 \text{ \AA}$; $Z = 2$). $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ has the same structure as $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ and is of the $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ type. In $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ the layers of double octahedra, typical of the $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ structure, are bordered along the [001] direction by Br^- ions.

Zusammenfassung

$\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ wurde mit Schmelzmitteltechnik dargestellt und an Einkristallen mit Röntgenmethoden untersucht. Es kristallisiert tetragonal (Raumgruppe $D_{4h}^{17}-I4/mmm$; $a = 4,2546 \text{ \AA}$; $c = 25,8552 \text{ \AA}$; $Z = 2$). $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ ist mit $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ isotyp und gehört zum $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Typ. Die Oktaederdoppelschichten des $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Typs werden in $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ längs [001] durch Br^- -Ionen besetzt.

1. Einleitung

In den letzten Jahren wurden Halogeno–Oxometallate der Zusammensetzung $\text{A}_3\text{M}_2\text{O}_5\text{X}_2$ mit $\text{A} = \text{Sr}^{2+}$ und $\text{X} = \text{Cl}^-$, $\text{M} = \text{Fe}^{3+}$ [1]; $\text{M} = \text{Ga}^{3+}$ [2]; $\text{M} = \text{Al}^{3+}$ [3] sowie $\text{A} = \text{Ba}^{2+}$ und $\text{X} = \text{Cl}^-$, $\text{M} = \text{Fe}^{3+}$ [4]; $\text{M} = \text{In}^{3+}$ [5]; $\text{M} = \text{Fe}^{3+}$ und $\text{X} = \text{Br}^-$ [4] dargestellt und die Kristallstrukturen bestimmt. $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ [1] und $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ [5] gehören zum $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Typ [6] mit partiellem Ersatz von O^{2-} gegen Cl^- . Alle anderen Stoffe zeigen eine davon abweichende Kristallchemie mit einem neuen Strukturtyp. Eine Variante der $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Struktur ist der um eine Oktaederschicht erweiterte $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ -Typ. Auch hierzu wurde kürzlich ein isotypes Halogeno–Oxometallat $\text{Sr}_5\text{Co}_6\text{O}_{15}\text{Cl}_4$ [7] aufgefunden. Es fällt auf, daß es im Gegensatz zur K_2NiF_4 -Struktur, zu der es ebenfalls Halogeno–Oxometallate gibt ($\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$: $\text{X} = \text{Cl}^-$ [8], $\text{X} = \text{Br}^-$ [9]; $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$: $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- [10]), bei den höheren Homologen $\text{Sr}_3\text{M}_2\text{O}_5\text{X}_2$ und $\text{Sr}_4\text{M}_3\text{O}_{7,5}\text{X}_2$ bisher keine Verbindungen mit $\text{X} = \text{Br}^-$ dargestellt wurden. Soeben gelang die Synthese von $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ -Einkristallen, so daß hier über das erste Bromo–Oxometallat des $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Typs berichtet werden kann.

*Herrn Professor W. Bronger und Herrn Professor Ch. J. Raub zu ihren 60. Geburtstagen gewidmet.

2. Darstellung und röntgenographische Untersuchung von $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ -Einkristallen

Halogeno-Oxometallate werden in der Regel mit einer Schmelzmitteltechnik dargestellt. Das Schmelzmittel ist zugleich die halogenhaltige Komponente des Reaktionsansatzes. Einkristalle von $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ entstehen aus $\text{BaCO}_3:\text{In}_2\text{O}_3:\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2:1:20$ beim Erhitzen an Luft auf 850–900 °C innerhalb von zwei Wochen. Die gelben würfelförmigen Kristalle wurden mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10 000) analytisch untersucht. Mit halbquantitativer standardfreier Meßtechnik wurde das Verhältnis Ba:In:Br wie 3:2:2 bestimmt.

Weissenbergaufnahmen und Vierkreisdiffraktometermessungen führten zu den kristallographischen Daten. Diese sind mit den Meßbedingungen in Tabelle 1 zusammengestellt. Mit dem Programm SHELX-76 [11] wurden die Atomparameter verfeinert. Die endgültigen Werte sind in Tabelle 2 aufgelistet. Tabelle 3 gibt die wichtigsten interatomaren Abstände wieder.

TABELLE 1

Kristallographische Daten und Meßbedingungen für $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{Br}_2^a$

Gitterkonstanten (Å)	$a = b = 4,2546(8)$ $c = 25,8552(56)$
Zellvolumen (Å ³)	468,03
Auslöschungen	$hkl: h + k + l = 2n$ $hk0: h + k = 2n$ $0kl: k + l = 2n$ $00l: l = 2n$ $0kl: k = 2n$
Raumgruppe	$D_{4h}^{17} - I4/mmm$
Zahl der Formeleinh. pro EZ	2
Diffraktometer	4-Kreis, Siemens AED 2
Strahlung/Monochromator	Mo $K\alpha$ /Graphit, eben
2θ -Bereich	$5 < 2\theta < 70$
Schrittweite (Grad 2θ)	0,03
Korrekturen	Untergrund, Polarisations- u. Lorentzfaktor, empirische Absorptionskorrektur
Anzahl d. Reflexe	271 ($F_0 > 3\sigma(F_0)$)
Güterfaktor	$R = 0,082$ $R_w = 0,072$ $R = \frac{\sum F_0 - F_c }{\sum F_0 }$ $R_w = \frac{\sum (F_0 - F_c) w^{1/2}}{\sum w^{1/2} F_0 }$ $w = 1,6105/\sigma^2(F_0)$

^aStandardabweichungen in Klammern.

TABELLE 2

Atomparameter^a für Ba₃In₂O₅Br₂: in der Raumgruppe $D_{4h}^{17}-I4/mmm$ sind folgende Punktlagen besetzt

	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)
Ba(1)	(2b)	0,0	0,0	0,5	1,18(8)
Ba(2)	(4e)	0,0	0,0	0,3448(1)	0,71(8)
In	(4e)	0,0	0,0	0,0794(2)	0,47(8)
Br	(4e)	0,0	0,0	0,2048(3)	1,34(8)
O(1)	(8g)	0,0	0,5	0,0896(11)	1,3(5)
O(2)	(2a)	0,0	0,0	0,0	1,7(1,0)

^aStandardabweichungen in Klammern.

TABELLE 3

Interatomare Abstände^a (Å) für Ba₃In₂O₅Br₂

Ba(1)–O(2)	3,0085(4)	(4×)	In–O(2)	2,053(5)	(1×)
Ba(1)–O(1)	3,145(21)	(8×)	In–O(1)	2,144(4)	(4×)
			In–Br	3,242(9)	(1×)
Ba(2)–O(1)	2,721(18)	(4×)			
Ba(2)–Br	3,270(3)	(4×)			
Ba(2)–Br	3,620(8)	(1×)			

^aStandardabweichungen in Klammern.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage CRVAX 8550 der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Program [12, 13] erstellt.

3. Beschreibung der Kristallstruktur mit Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß Ba₃In₂O₅Br₂ mit Ba₃In₂O₅Cl₂ [5] isotyp ist und somit auch als Variante des Sr₃Ti₂O₇-Typs angesehen werden kann. Abbildung 1 gibt den Aufbau von Ba₃In₂O₅Br₂ wieder. Durch Schraffur sind die für den Sr₃Ti₂O₇-Typ charakteristischen Oktaederdoppelschichten hervorgehoben. Diese sind hier durch In³⁺-Ionen besetzt. Beim formalen Ersatz von Ti⁴⁺ gegen In³⁺ wird das Ladungsdefizit auf der Seite der Metallionen durch Verlust von einem O²⁻ kompensiert. Es entstehen die Oxindate Ba₃In₂O₆ [14], Ba₂SrIn₂O₆ [15] bzw. BaSr₂InO₆ [16], die sich durch Doppelschichten tetragonaler Pyramiden um In³⁺ anstelle der Oktaederdoppelschichten auszeichnen. Zur Rekonstruktion des kompletten Sr₃Ti₂O₇-Gitters wird anstelle des abgespaltenen O²⁻-Ions ein Halogenion (hier Br⁻) in die Kristallstruktur eingelagert und zur Wahrung der Elektroneutralität ein weiterer Austausch von O²⁻ gegen Br⁻ vorgenommen. Wie Abb. 1 zeigt, werden nur die längs [001] orientierten peripheren O²⁻-Ionen der Oktaederdoppelschichten gegen Br⁻-Ionen ersetzt. Die für Sr₃Ti₂O₇ charakteristische

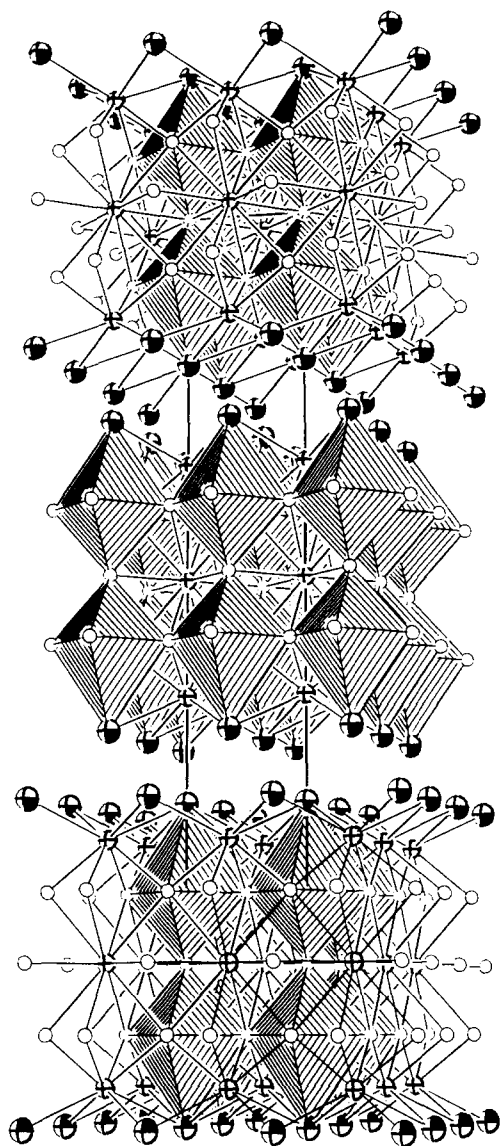


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Atom- und Polyederanordnung in $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{Br}_2$: die Oktaeder um In^{3+} sind schraffiert hervorgehoben; Kugel mit Kreuz, Ba^{2+} ; Kugel mit Segment, Br^- und offene Kugel, O^{2-} .

${}^2_2(\text{Ti}_2\text{O}_7)^{6-}$ -Oktaederdoppelschicht wird durch eine ${}^2_2(\text{In}_2\text{O}_5\text{Br}_2)$ -Schicht, mit geordneter Verteilung der Anionen ersetzt. Diese Anordnung von O^{2-} und Br^- führt für Ba^{2+} zu unterschiedlichen Koordinationspolyedern. Ba(1) ist in die Lücken der perowskitähnlichen Oktaederdoppelschicht eingelagert und erhält so eine kuboktaedrische Sauerstoffumgebung (Abb. 2(a)). Ba(2) ist im Bereich der Br^- -Ionen angeordnet und zeigt eine Koordination eines

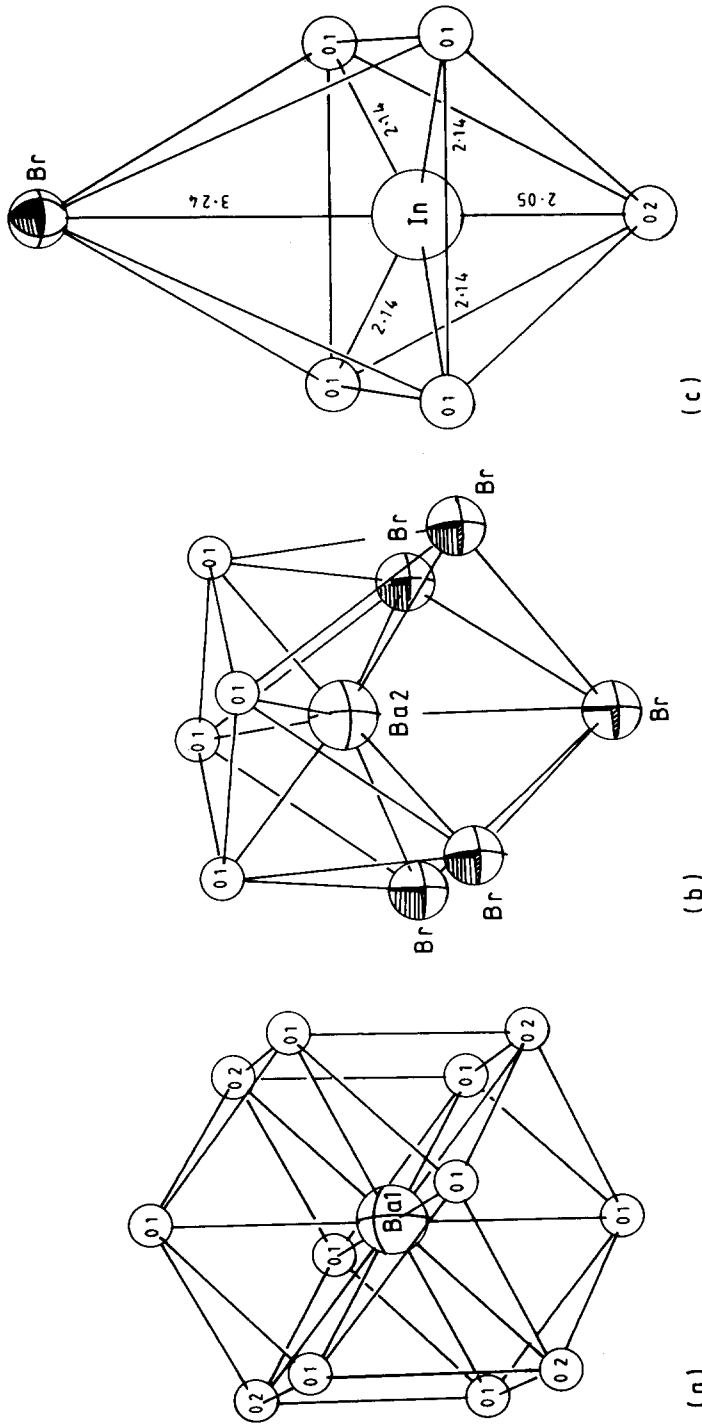


Abb. 2. Koordinationspolyeder der Metallionen in $Ba_3In_2O_8Br_2$: (a) Polyeder um Ba(1); (b) Polyeder um Ba(2); (c) Polyeder um Indium; Symbole wie in Abb. 1.

quadratischen Antiprismas aus O^{2-} - und Br^- -Ionen. Die große quadratische Fläche wird durch ein fernes Br^- -Ion bekappt (Abb. 2(b)). In diesem Punkt unterscheiden sich die Halogen-Oxoindate vom Bezugstyp $Sr_3Ti_2O_7$, bzw. der eng verwandten K_2NiF_4 -Struktur. In den halogenfreien Oxiden ist das Erdalkalimetallion auf gleicher kristallographischer Position ebenfalls $(8+1)$ -fach koordiniert, allerdings ist dann der die große quadratische Antiprismenfläche überkappende O^{2-} -Nachbar der kürzeste Koordinationspartner. Bemerkenswert ist, daß Verbindungen vom K_2NiF_4 - bzw. $Sr_3Ti_2O_7$ -Typ trotz dieses relativ kurzen Abstandes längs $[001]$ gestreckte Oktaeder um die Ionen zeigen, die auf den Ni^{2+} - bzw. Ti^{4+} -Plätzen angeordnet sind [17].

In $Ba_3In_2O_5Br_2$ weist In^{3+} ebenfalls ein deformiertes InO_5Br -Oktaeder auf. Der Abstand $In-Br$ ist mit $3,24 \text{ \AA}$ wesentlich länger als die Radiensumme. Erstaunlich ist in diesem Zusammenhang, daß In^{3+} nicht die Oktaedergrundfläche zentriert (vgl. Abb. 2(c)), sondern in Richtung auf $O(2)$ verschoben ist. Es entsteht so unter Bezug auf das In^{3+} -Ion der Eindruck eines längs $[001]$ einseitig gestauchten und gestreckten Oktaeders. Über diesen Effekt wurde bereits an der isotypen Substanz $Ba_3In_2O_5Cl_2$ [5] berichtet.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit wertvollen Sachmitteln.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Zusammenarbeit mbH., W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55431., des Autors und Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Literatur

- 1 W. Leib und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, 518 (1984) 115.
- 2 W. Leib und Hk. Müller-Buschbaum, *Monatsh. Chem.*, 119 (1988) 157.
- 3 W. Leib und Hk. Müller-Buschbaum, *Rev. Chim. Miner.*, 23 (1986) 760.
- 4 W. Leib und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, 521 (1985) 51.
- 5 W. Gutau und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, 584 (1990) 125.
- 6 S. N. Ruddlesden und P. Popper, *Acta Crystallogr.*, 11 (1958) 54.
- 7 Hk. Müller-Buschbaum und J. Boje, *Z. anorg. allg. Chem.*, 592 (1991) 73.
- 8 B. Grande und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, 417 (1978) 68.
- 9 B. Grande und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, 433 (1977) 152.
- 10 B. Grande und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, 429 (1977) 88.
- 11 G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Version 1.1.1976*, Cambridge.
- 12 C. K. Johnson, *Rep. ORNL-3794, 1965 (Oak Ridge National Laboratory, TN)*.
- 13 K.-B. Plötz, *Dissertation*, Kiel, 1982.
- 14 K. Mader und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, 559 (1988) 89.
- 15 A. Lalla und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, 588 (1990) 117.
- 16 A. Lalla und Hk. Müller-Buschbaum, *Rev. Chim. Miner.*, 24 (1987) 605.
- 17 Hk. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1503; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1472.