

## Letter

### Ein neues Oxometallat mit aufgefüllter Tridymitstruktur: $Ba_3Fe_2Ga_2Al_2O_{12}$

M. Rath und Hk. Müller-Buschbaum

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstraße 40-60, W-2300 Kiel (Deutschland)

(Eingegangen am 17. Mai 1992)

Oxometallate der Formel  $AM_2O_4$  kristallisieren für bestimmte Elementkombinationen mit aufgefüllter Tridymitstruktur. Ausgewählt seien hier Substanzen für  $A \equiv Ba$  und  $M \equiv Al$  [1-4],  $M \equiv Ga$  [5],  $M \equiv Fe$  [6-8] und solche mit gemischter Zusammensetzung wie  $M \equiv Al/Fe$  [9] oder  $M \equiv Zn/Ge$  [10]. Einige dieser Stoffe zeichnen sich durch Überstrukturen aus, wie sie beispielsweise für  $BaAl_2O_4$  [1] gefunden wurden. Ein Beitrag über  $BaZnGeO_4$  [10] berichtet über eine weitere Überstruktur von  $BaAl_2O_4$  mit einer Reihe von ungelösten Problemen, die speziell die Zuordnung von Sauerstoff betreffen. Für die beschriebene hexagonale Symmetrie von  $BaZnGeO_4$  ergaben sich dreifache Splitlagen, die je zu einem Drittel mit  $O^{2-}$  besetzt wurden. Diese können nur alternativ besetzt sein, da sonst Abstände von 0,75-1,11 Å auftreten.

Die hier untersuchte Substanz  $Ba_3Fe_2Ga_2Al_2O_{12}$  zeigte ähnliche Schwierigkeiten, die jedoch durch Wechsel zur monoklinen Symmetrie gelöst werden konnten. Hieraus ergeben sich Rückschlüsse auf die richtige Atomanordnung in  $BaZnGeO_4$ .

Die Darstellung von  $Ba_3Fe_2Ga_2Al_2O_{12}$  erfolgte durch Erhitzen eines innigen Gemenges von  $BaCO_3$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  und  $Al_2O_3$  auf 1600 °C. Innerhalb von 8 Tagen bildeten sich bei anschließender Abkühlung mit  $0,2^\circ \text{min}^{-1}$  gelbe säulenartige Einkristalle, die mechanisch abgetrennt wurden. Die Analyse erfolgte mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie. Mit Weissenberg- und Precessionaufnahmen sowie Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die kristallographischen Daten erfaßt. Diese sind mit den Meßbedingungen in Tabelle 1 zusammengestellt. Mit dem Programm SFLS [11] wurden die Lageparameter verfeinert. Die abschließenden Werte sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Mit diesen Daten berechnen sich die interatomaren Abstände von Tabelle 3.

Für die Strukturaufklärung von  $Ba_3Fe_2Ga_2Al_2O_{12}$  wurde zunächst von der hexagonalen Symmetrie und

TABELLE 1. Kristallographische Daten und Meßbedingungen für  $Ba_3Fe_2Ga_2Al_2O_{12}$

Kristallsystem	monoklin																		
Raumgruppe	$P2_1$																		
Gitterkonstanten (Å)																			
a	9,2129(24)																		
b	9,2129(31)																		
c	8,8212(14)																		
$\gamma$	120,01(2)																		
Zellvolumen $V$ (Å <sup>3</sup> )	1296,5																		
Zahl der Formeleinheiten $Z$	2																		
Diffraktometer	4-Kreis, Philips STOE PW-1000																		
Strahlung/Monochromator Korrektoren	Mo $K\alpha$ , Feinfokus/Graphit Untergrund-, Polarisations- und Lorentzfaktor																		
2 $\theta$ -Bereich (deg)	5-70																		
Abtastung	$\Omega/2\theta$																		
Schrittweite 2 $\theta$ (deg)	0,04																		
Zeit/Schritt (s)	1,0-3,0																		
Verhältnis der Drillingsindividuen	1:1,17(8):1,34(6)																		
Transformationsmatrix für die Miller-Indices des 2. und 3. Individuums	<table style="margin-left: 20px;"> <tr> <td>-1</td> <td>-1</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>0</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>1</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>-1</td> <td>-1</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>0</td> <td>1</td> </tr> </table>	-1	-1	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	-1	-1	0	0	0	1
-1	-1	0																	
1	0	0																	
0	0	1																	
0	1	0																	
-1	-1	0																	
0	0	1																	
Anzahl der Parameter	87																		
Anzahl gemessener Reflexe	3032																		
Anzahl verwendeter Reflexe	1848 ( $F_o > 3\sigma(F_o)$ )																		
Gütefaktor bei isotroper Verfeinerung $R$	0,059																		

den dazu gehörenden Parametern der Verbindung  $BaZnGeO_4$  [10] ausgegangen. Die dort beschriebenen Lagen O(1) und O(4) führten zu abnorm großen Temperaturfaktoren. Die anschließend aus der Untersuchung von  $BaZnGeO_4$  übernommene dreifache Splitlage ergab auch für  $Ba_3Fe_2Ga_2Al_2O_{12}$  akzeptable Temperaturfaktoren. Aus diesen Beobachtungen war anzunehmen, daß die hier untersuchten Einkristalle pseudomeroedrisch verdrillt sein könnten. Dies bedeutet, daß der verdrillte Kristall im Vergleich mit den Einzelindividuen eine höhere Symmetrie ( $P6_3$ ) vortäuscht. Diese kann durch Kombination der monoklinen Symmetrie ( $P2_1$ ) mit den des Drillingselements erzeugt werden. Durch die Anwendung des Programms SFLS [11] wurden die Atomparameter und Volumenverhältnisse (1:1,17:1,34) der Drillingsindividuen bestimmt.

TABELLE 2. Lageparameter und isotope Temperaturfaktoren für  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 

	Lage	x	y	z	B ( $\text{\AA}^2$ )
Ba(1)	2e	0,0009(7)	0,0011(6)	0,25	0,93(3)
Ba(2)	2e	0,3323(7)	0,6655(6)	0,2635(8)	1,26(5)
Ba(3)	2e	0,6669(8)	0,3332(7)	0,2622(9)	2,17(8)
0,67 Ga(1)/0,33 Al(1)	2e	0,3348(16)	0,3313(15)	0,4551(19)	0,99(21)
0,67 Ga(2)/0,33 Al(2)	2e	0,6635(18)	0,9952(17)	0,4518(21)	1,94(30)
0,67 Ga(3)/0,33 Al(3)	2e	0,9978(28)	0,6733(25)	0,4559(27)	1,64(30)
0,67 Fe(1)/0,33 Al(1)	2e	0,6641(15)	0,6685(13)	0,5610(16)	0,37(16)
0,67 Fe(2)/0,33 Al(1)	2e	0,3375(19)	0,0100(16)	0,5613(24)	1,29(25)
0,67 Fe(3)/0,33 Al(3)	2e	0,0062(23)	0,3478(19)	0,5601(24)	0,92(27)
O(11)	2e	0,761(5)	0,874(4)	0,479(5)	0,38(53)
O(12)	2e	0,116(5)	0,868(6)	0,468(7)	1,92(86)
O(13)	2e	0,138(6)	0,261(6)	0,552(6)	2,11(80)
O(21)	2e	0,454(6)	0,906(6)	0,544(6)	1,51(80)
O(22)	2e	0,100(7)	0,548(7)	0,502(7)	1,76(92)
O(23)	2e	0,453(6)	0,533(7)	0,475(8)	2,67(96)
O(31)	2e	0,785(6)	0,219(6)	0,512(7)	0,76(67)
O(32)	2e	0,784(4)	0,571(4)	0,563(4)	0,53(43)
O(33)	2e	0,438(6)	0,221(5)	0,523(8)	0,66(61)
O(41)	2e	0,405(5)	0,019(5)	0,760(6)	2,26(67)
O(42)	2e	0,062(4)	0,316(5)	0,762(5)	1,59(54)
O(43)	2e	0,700(7)	0,657(8)	0,757(8)	2,83(91)

Standardabweichungen in Klammern.

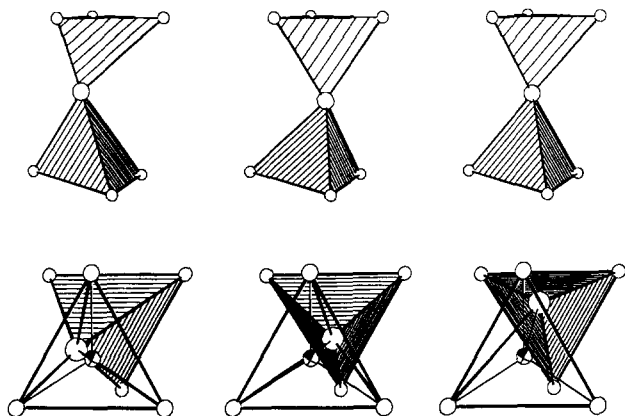


Abb. 1. Verknüpfung von  $\text{MO}_4$ -Tetraedern in  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{Al}_2\text{O}_{12}$ . Untere Reihe, Blick in  $[001]$ . Das verdeckende Tetraeder wurde transparent gezeichnet.  $\text{M}^{3+}$  im offenen Tetraeder, Kugel mit Segment. Obere Reihe parallel zu  $[001]$ . Die verknüpfenden  $\text{O}^{2-}$ -Ionen (größere offenen Kugeln) entsprechen den Lagen 041–043.

Es bestätigte sich der Verdacht, daß  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{Al}_2\text{O}_{12}$  unter Domänenbildung kristallisiert, wodurch die hexagonale Symmetrie isomorph vorgetäuscht wird. Durch den Wechsel der hexagonalen Symmetrie ( $P6_3$ ) in die monokline Untergruppe ( $P2_1$ ) entfällt die unterbesetzte Splitlage ( $3 \times 6c$  für  $\text{O}(4_1)$  bis  $\text{O}(4_3)$  [10]). Es resultieren drei getrennte Punktlagen  $2e$ , die jetzt voll besetzt sind. Für die Kristallchemie von  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{Al}_2\text{O}_{12}$  bedeutet dies, daß die längs  $[001]$  charakteristische Tetraeder-

verknüpfung aufgefüllter Tridymite (hier vom Typ ABA-BAB) nicht mehr synchron erfolgt, sondern alternierend, wie dies Abb. 1 wiedergibt.

Die  $\text{MO}_4$ -Tetraeder sind, wie Tabelle 2 zeigt, mit  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Ga}^{3+}$  statistisch besetzt. Der analytisch ermittelte Gehalt an  $\text{Al}^{3+}$  wurde durch Verfeinerung der Besetzungsfaktoren (Programm SHELX-76 [12]) des verdrillten Kristalls auf die Metallpunktlagen verteilt und schließlich auf die SFLS-Berechnungen übertragen. Bei der hier vorgegebenen Gleichverteilung von  $\text{Al}^{3+}$  auf die Tetraederplätze kann zwischen den Kombinationen  $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Al}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$  unterschieden werden. Hiervon abweichende Anteile von  $\text{Al}^{3+}$  auf den Metallpunktlagen führen zu zusätzlicher statistischer Verteilung von  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Ga}^{3+}$ . Ein Vergleich beobachteter und berechneter Strukturformfaktoren zeigt, daß die Tetraederpositionen nicht isoelektronisch besetzt sind.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß wahrscheinlich auch  $\text{BaZnGeO}_4$  Drillingskristalle bildet, deren getrennte Behandlung zum hier entworfenen Bild der Tetraederverknüpfung führt.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage IBM-RS/6000 durchgeführt und die Zeichnung mit einem modifizierten ORTEP-Programm [13, 14] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich technische Zu-

TABELLE 3. Wichtige interatomare Abstände für Ba<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>12</sub>

Atome	Interatomare Abstände (Å)	Atome	Interatomare Abstände (Å)
Ba(1)–O(42)	2,684(37)	Ba(2)–O(32)	2,586(38)
–O(13)	2,723(49)	–O(41)	2,695(43)
–O(12)	2,759(57)	–O(23)	2,804(56)
–O(11)	2,783(41)	–O(22)	2,754(65)
–O(43)	2,969(65)	–O(33)	2,804(56)
–O(11)	3,050(39)	–O(43)	2,807(58)
–O(12)	3,178(54)	–O(31)	2,834(56)
–O(13)	3,378(54)	–O(21)	2,894(58)
–O(41)	3,655(40)	–O(42)	3,132(48)
Ba(3)–O(21)	2,707(50)	Fe/Al(1)–O(32)	1,741(29)
–O(31)	2,881(62)	–O(43)	1,772(72)
–O(42)	2,935(38)	–O(11)	1,797(37)
–O(33)	2,939(61)	–O(23)	1,867(56)
–O(22)	2,952(61)	Fe/Al(2)–O(33)	1,711(44)
–O(41)	2,968(42)	–O(21)	1,765(48)
–O(23)	3,243(60)	–O(41)	1,847(54)
–O(32)	3,257(60)	–O(12)	1,971(48)
–O(43)	3,256(36)	Fe/Al(3)–O(22)	1,677(55)
Ga/Al(1)–O(23)	1,625(54)	–O(13)	1,760(47)
–O(43)	1,792(70)	–O(31)	1,826(48)
–O(13)	1,806(50)	–O(42)	1,916(47)
–O(33)	1,809(47)		
Ga/Al(2)–O(12)	1,571(46)		
–O(42)	1,812(47)		
–O(22)	1,866(61)		
–O(32)	1,946(42)		
Ga/Al(3)–O(11)	1,761(35)		
–O(41)	1,791(52)		
–O(31)	1,862(49)		
–O(21)	1,868(50)		

Standardabweichungen in Klammern.

sammenarbeit mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungs-nummer CSD-56354, des Autors und Zeitschriftenzitats angefordert werden.

### Literatur

- W. Hörkner und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 451 (1979) 40.
- A. J. Perretta und J. V. Smith, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 88 (1965) 413.
- S. Wallmark und A. Westgren, *Ark. Kem, Mineral. Cristallogr.*, 88 (1965) 413.
- C. Do-Dinh und C. Bertaut, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 87 (1964) 108.
- H. J. Deiseroth und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35 (1973) 3177.
- S. Meriani, *Acta Crystallogr.*, 28 (1972) 1241.
- H. Mitsuda, S. Mori und C. Okazaki, *Acta Crystallogr.*, 27 (1971) 1262.
- W. Leib und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 538 (1986) 71.
- M. Harder und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 488 (1979) 135.
- K. Iijima und F. Marumo, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 38 (1982) 1116.
- M. Eitel und H. Bärnighausen, *SFLS, Eine modifizierte Fassung des klassischen Programms ORFLS zur Verfeinerung von Datensätzen verzwilligter oder verdrillingter Kristalle*, Karlsruhe, 1986.
- G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge, 1976.
- C. K. Johnson, *Rep. ONRL-3794*, 1965 (Oak Ridge National Laboratory, TN).
- K.-N. Plötz, *Dissertation*, Universität Kiel, 1982.