

Zur Kristallstruktur von $\text{Ba}_3\text{SnFe}_{10}\text{O}_{20}$

P. Sonne und Hk. Müller-Buschbaum

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

(Eingegangen am 29. April 1992)

Abstract

Single crystals of $\text{Ba}_3\text{SnFe}_{10}\text{O}_{20}$ were prepared for the first time using a CO_2 laser technique. X-ray investigations show monoclinic symmetry, space group $C_{2h}^3-C1^2/m1$, $a = 16.121 \text{ \AA}$, $b = 11.879 \text{ \AA}$, $c = 5.222 \text{ \AA}$, $\beta = 107.82^\circ$, $Z = 2$. $\text{Ba}_3\text{SnFe}_{10}\text{O}_{20}$ belongs to the $\text{Pb}_3\text{GeAl}_{10}\text{O}_{20}$ type. It is characterized by a complicated structure with corrugated double layers of corner-sharing MO_4 tetrahedra.

Zusammenfassung

Erstmals wurden mit Hilfe der CO_2 -Laser-Technik Einkristalle von $\text{Ba}_3\text{SnFe}_{10}\text{O}_{20}$ dargestellt und röntgenographisch untersucht (Raumgruppe $C_{2h}^3-C1^2/m1$, $a = 16,121 \text{ \AA}$, $b = 11,879 \text{ \AA}$, $c = 5,222 \text{ \AA}$, $\beta = 107,82^\circ$, $Z = 2$). $\text{Ba}_3\text{SnFe}_{10}\text{O}_{20}$ gehört zum $\text{Pb}_3\text{GeAl}_{10}\text{O}_{20}$ -Typ, der durch eine komplizierte Struktur mit gewellten Doppelschichten aus eckenverknüpften MO_4 -Tetraedern charakterisiert ist.

1. Einleitung

Schon 1970 gelang mit der Darstellung von $\text{Pb}_3\text{GeAl}_{10}\text{O}_{20}$ [1] die Präparation der ersten einer Reihe von Verbindungen der Formel $\text{A}_3\text{M}^{4+}\text{M}'_{10}\text{O}_{20}$, mit $\text{A} \equiv \text{Pb, Ba, Sr}$; $\text{M} \equiv \text{Ge, Si, Ti, Mn}$; und $\text{M}' \equiv \text{Al, Ga, Tl, In}$ [2–7]. $\text{Ba}_3\text{SnFe}_{10}\text{O}_{20}$ wurde bereits 1981 bei Untersuchungen des Systems $\text{BaO-SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ entdeckt [3] und Anhand von Röntgenuntersuchungen an mikrokristallinem Material gezeigt, daß es im $\text{Pb}_3\text{GeAl}_{10}\text{O}_{20}$ -Typ kristallisiert. Das Problem einer abschließenden Röntgenstrukturanalyse waren die im Gegensatz zu $\text{Pb}_3\text{GeAl}_{10}\text{O}_{20}$ und $\text{Pb}_3\text{MnAl}_{10}\text{O}_{20}$ [7] fehlenden Einkristalle von $\text{Ba}_3\text{SnFe}_{10}\text{O}_{20}$. Die Ursachen hierfür liegen nach unseren Erfahrungen in den nicht ausreichenden Reaktionstemperaturen (1600°C) der älteren Untersuchungen. Mit Hilfe der CO_2 -Laser-Technik [8–12], die auch den Hochtemperaturbereich erschließt, konnten nun erstmals Einkristalle von $\text{Ba}_3\text{SnFe}_{10}\text{O}_{20}$ erhalten werden, die eine komplette Strukturuntersuchung ermöglichten.

2. Darstellung und röntgenographische Untersuchung von $\text{Ba}_3\text{SnFe}_{10}\text{O}_{20}$ -Einkristallen

BaCO_3 , SnO_2 und Fe_2O_3 wurden im Verhältnis 3:1:5 im Achatmörser verrieben und zu Tabletten von 10

mm Durchmesser verpreßt. Diese wurden mit CO_2 -Laser-Energie schnell bis zum Aufschmelzen erhitzt, anschließend etwa 10 min dicht unterhalb des Schmelzpunktes getempert und danach rasch abgekühlt. In dem erstarrten Schmelzregulus befand sich eine große Zahl rötlich-schwarzer Plättchen, die mechanisch abgetrennt wurden. Die analytische Untersuchung mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) an einzelnen Kristallen bestätigte mit standardfreier Meßtechnik das eingesetzte Metallverhältnis $\text{Ba}:\text{Sn}:\text{Fe} = 3:1:5$.

Aus Weissenberg- und Precessionaufnahmen sowie Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die kristallographischen Daten ermittelt. Sie sind zusammen mit den Meßbedingungen in Tabelle 1 aufgeführt. Die Verfeinerung der in Tabelle 2 zusammengestellten endgültigen Lageparameter erfolgte mit Hilfe des Programms SHELX-76 [13]. Die wichtigsten interatomaren Abstände zeigt Tabelle 3.

3. Beschreibung der Struktur von $\text{Ba}_3\text{SnFe}_{10}\text{O}_{20}$ mit Diskussion

Die Atomparameter von Tabelle 2 zeigen, daß die kleinen Sn^{4+} - und Fe^{3+} -Ionen vier verschiedene Punkt-

TABELLE 1. Meßbedingungen und kristallographische Daten für $Ba_3SnFe_{10}O_{20}$ mit Standardabweichungen in Klammern

Gitterkonstanten (Å)	$a = 16,121(4)$ $b = 11,879(3)$ $c = 5,222(1)$ $\beta = 107,82(2)^\circ$
Zellvolumen (Å ³)	952,08
Auslöschungen	$hkl: h+k=2n$ $h0l: h=2n$ $0k0:k=2n$
Raumgruppe	$C_{2h}^3-C1^2/m1$ (Nr. 12)
Zahl der Formeleinheiten pro EZ	2
Diffraktometer	4-Kreis, Siemens AED 2
Strahlung/	
Monochromator	Mo K α /Graphit, eben
2 θ -Bereich:	$5^\circ < 2\theta < 70^\circ$
Meßmodus	$\Omega/2\theta$
Schrittweite	Learnt profile
Korrekturen	Polarisations- und Lorentzfaktor, Untergrund, empirische Absorption
Anzahl der Reflexe	1313
Gütefaktor	0,050 ($F_o > 3\sigma(F_o)$)

lagen besetzen. Auf zwei dieser Punktlagen befinden sich ausschließlich Fe^{3+} -Ionen in einer tetraedrischen O^{2-} -Koordination. Die beiden anderen Punktlagen sind durch Sn^{4+} und Fe^{3+} mit unterschiedlichen Mengen besetzt. Diese Metallpositionen sind im Kristallgitter oktaedrisch durch O^{2-} koordiniert. Der in der Bruttoformel zum Ausdruck kommende große Überschuß an Zinn und Eisen dominiert die Kristallstruktur. Dies drückt sich auch in Abb. 1 aus, die einen Einblick in die Polyederverknüpfung gibt.

Der komplizierten Gerüststruktur von ${}^3[\text{SnFe}_{10}\text{O}_{20}]$ liegt eine Abfolge alternierender Schichten zugrunde, die parallel zur b/c -Ebene liegen. Betrachtet man die in Abb. 1 am linken und rechten Rand der Elementarzelle gezeichneten Schichten, so sind je sechs eckenverknüpfte FeO_4 -Tetraeder zu erkennen, die einen

geschlossenen Ring bilden. Diese Ringe sind längs [001] eindimensional unendlich zu Bändern verknüpft. Alle freien Tetraederspitzen eines solchen Bandes weisen in eine Richtung. Im Inneren der Elementarzelle wiederholen sich längs [100] diese aus FeO_4 -Tetraedern aufgebauten Bänder. In Richtung [100] sind die bisher als frei beschriebenen Tetraederspitzen der Fe_6O_{18} -Tetraederringe miteinander zu Doppelschichten verknüpft. Innerhalb dieser Doppelschichten verlaufen entlang [010] tunnelförmige Hohlräume in die Ba(2) (Kugel mit Segment) eingelagert ist. Ba(2) erhält durch die O^{2-} -Ionen der Tunnel eine unsymmetrische (3+4)-Koordination.

Die aus allseits eckenverknüpften Tetraedern bestehenden Doppelschichten werden untereinander durch eine weitere Polyederschicht verbunden. In dieser zweiten Schicht finden sich die MO_6 -Oktaeder um die Positionen (Sn/Fe) (1) und (Sn/Fe) (2). Durch Kantenverknüpfung dieser Oktaeder untereinander entstehen längs [001] eindimensionale Ketten. In ihnen findet sich eine alternierende Folge von Einzeloktaedern (enge Schraffur) und Doppeloktaedern (weite Schraffur). Zwischen FeO_4 -Tetraederschichten und (Sn/Fe) O_6 -Oktaederketten entstehen wiederum tunnelförmige Hohlräume in Richtung [001]. In diesen Tunneln ist Ba(1) (in Abb. 1 große offene Kugeln) eingelagert, das eine gestaucht oktaedrische Sauerstoffkoordination aufweist.

Bemerkenswert an der Kristallstruktur des $A_3MM'_{10}O_{20}$ -Typs ist die unterschiedliche Besetzung der Lagen für die kleinen Kationen. Bei ersten Untersuchungen an der Verbindung $Pb_3GeAl_{10}O_{20}$ [1] wurde zunächst eine total statistische Verteilung von Ge^{4+} und Al^{3+} auf alle vier Lagen angenommen. Eine spätere Arbeit [3] zeigt auf, daß Sn^{4+} und Fe^{3+} nur die beiden oktaedrisch koordinierten Lagen gemeinsam besetzen. Alle späteren Untersuchungen bestätigten diese Metallverteilung. Die hier für $Ba_3SnFe_{10}O_{20}$

TABELLE 2. Parameter mit Standardabweichungen in Klammern für $Ba_3SnFe_{10}O_{20}$. In der Raumgruppe $C_{2h}^3-C1^2/m1$ sind folgende Punktlagen besetzt

Atom	Lage	x	y	z	B (Å ²)
Ba(1)	(2d)	0,0	0,5	0,5	1,42(2)
Ba(2)	(4i)	0,2195(1)	0,0	0,2398(2)	1,37(2)
Sn/Fe(1)	(g)	0,0	0,1353(1)	0,0	0,72(2)
Sn/Fe(2)	(2c)	0,0	0,0	0,5	0,68(2)
Fe(1)	(8j)	0,3551(1)	0,1370(1)	-1,1582(3)	0,89(2)
Fe(2)	(8j)	0,3617(1)	0,2843(1)	0,3368(3)	0,85(2)
O(1)	(8j)	0,0738(4)	0,1196(6)	0,387(1)	0,79(9)
O(2)	(8j)	0,4172(4)	0,2537(6)	0,072(1)	1,00(9)
O(3)	(8j)	0,2396(5)	0,1398(7)	-0,181(1)	1,5(1)
O(4)	(4i)	0,4003(7)	0,0	0,017(2)	1,4(2)
O(5)	(8j)	0,3588(4)	0,1434	0,492(1)	1,2(1)
O(6)	(4i)	0,0658(6)	0,0	-0,108(2)	0,8(1)

TABELLE 3. Interatomare Abstände (Å) für $Ba_3SnFe_{10}O_{20}$ mit Standardabweichungen in Klammern

Ba(1)–O(4)	2,686(9)	(2×)	Fe(3)–O(3)	1,830(8)
–O(5)	2,833(8)	(4×)	–O(4)	1,843(5)
			–O(5)	1,848(8)
			–O(2)	1,906(7)
Ba(2)–O(6)	2,585(8)			
–O(5)	2,805(7)	(2×)	Fe(4)–O(3)	1,825(8)
–O(3)	2,851(9)	(2×)	–O(5)	1,867(8)
–O(1)	3,038(8)	(2×)	–O(1)	1,882(6)
			–O(2)	1,897(8)
Sn/Fe(1)–O(2)	1,993(8)	(2×)		
–O(1)	2,018(6)	(2×)		
–O(6)	2,095(7)	(2×)		
Sn/Fe(2)–O(6)	1,998(8)	(2×)		
–O(1)	2,051(7)	(4×)		

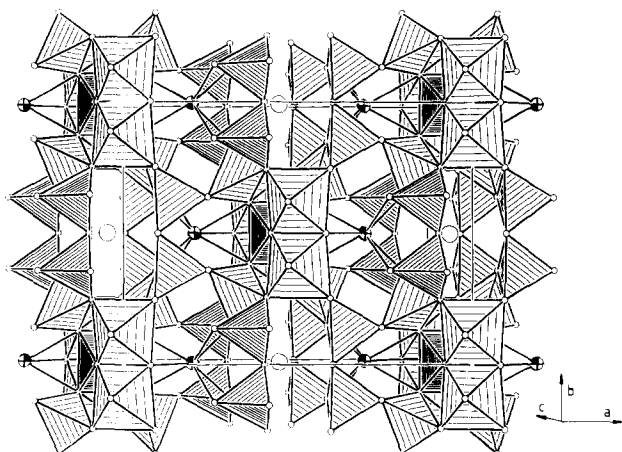


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Polyederanordnung in $Ba_3SnFe_{10}O_{20}$. $Fe(2)O_4$ -Tetraeder und $Sn/Fe(1)O_6$ -Oktaeder, weit schraffiert; $Fe(1)O_4$ -Tetraeder und $Sn/Fe(2)O_6$ -Oktaeder, eng schraffiert; Ba(1), große leere Kugel; Ba(2), Kugel mit Segment; O^{2-} , kleine leere Kugel. Die Abmessung der Elementarzelle ist eingezeichnet.

durchgeführten Berechnungen des Coulombanteils der Gitterenergie [14, 15] unterstützen die in Tabelle 2 aufgeführte Verteilung von Sn^{4+} und Fe^{3+} , so daß sich entgegen der Erwartung keine Gleichverteilung von Sn^{4+} auf die zwei oktaedrisch koordinierten Lagen ergibt.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage VAX 8550 der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [16, 17] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für Wissenschaftlich Technische Zusammenarbeit m.b.H., W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56356, des Autors und Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

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

References

- 1 H. Vinek, H. Völlenkle und H. Nowotny, *Monatsch. Chem.*, 101 (1970) 275.
- 2 J. Guha, D. Kolar und B. Volavsek, *J. Solid State Chem.*, 16 (1976) 49.
- 3 M. C. Cadee und D. W. J. Ijdo, *J. Solid State Chem.*, 36 (1981) 314.
- 4 M. C. Cadee, J. W. Ijdo und G. Blasse, *J. Solid State Chem.*, 41 (1982) 39.
- 5 M. C. Cadee, G. C. Verschoor und D. J. W. Ijdo, *Acta Crystallogr. C*, 39 (1983) 921.
- 6 G. D. Fallon, B. M. Gatehouse und P. J. Wright, *J. Solid State Chem.*, 60 (1985) 203.
- 7 A. Teichert und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, 170 (1991) 315.
- 8 H. Pausch, *Dissertation*, Universität Kiel, 1976.
- 9 C. K. N. Patch, *Phys. Rev.*, 136 (1964) 1187.
- 10 C. K. N. Patch, P. K. Thien und J. H. McFee, *Appl. Phys. Lett.*, 7 (1965) 290.
- 11 H. Pausch und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturf. B*, 34 (1979) 371.
- 12 H. Pausch und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturf. B*, 34 (1979) 375.
- 13 G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program System for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, 1976.
- 14 R. Hoppe, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 52.
- 15 R. Hoppe, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 7.
- 16 C. K. Johnson, *Rep. ORNL-3794*, 1965 (Oak Ridge, National Laboratory, TN).
- 17 K.-B. Plötz, *Dissertation*, Universität Kiel, 1982.