

Eine Perowskitstapelvariante mit geordneter Metallverteilung: $\text{Ba}_6\text{Al}_2\text{Rh}_2\text{Ho}_2\text{O}_{15}$

D. Schlüter und Hk. Müller-Buschbaum

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

(Eingegangen am 12. September 1992)

Abstract

Single crystals of $\text{Ba}_6\text{Al}_2\text{Rh}_2\text{Ho}_2\text{O}_{15}$ were prepared by reaction of metallic rhodium and the oxides of the other elements under oxidizing conditions and flux technique. X-Ray investigations led to the hexagonal space group D_{3h}^1-P6m2 , $a=5.8718$, $c=14.6939$ Å, $Z=1$. It belongs to the 6L-perovskites and is closely related to the α - $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$ structure. The crystal chemical differences concern the ordered occupation of the three valent metal point positions and a specific deficit of O^{2-} within planes of M_2O_6 double octahedra. Similarities and differences to α - $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$ are discussed.

Zusammenfassung

Einkristalle von $\text{Ba}_6\text{Al}_2\text{Rh}_2\text{Ho}_2\text{O}_{15}$ wurden durch Reaktion von metallischem Rhodium mit den Oxiden der anderen Elemente unter oxidierenden Bedingungen mit Schmelzmittelzusätzen dargestellt. Röntgenographische Untersuchungen führten zur Raumgruppe D_{3h}^1-P6m2 , $a=5.8718$, $c=14.6939$ Å, $Z=1$. $\text{Ba}_6\text{Al}_2\text{Rh}_2\text{Ho}_2\text{O}_{15}$ gehört zu den 6L-Perowskiten und ist mit α - $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$ verwandt. Die kristallchemischen Unterschiede betreffen die geordnete Besetzung der dreiwertigen Metallpunktlagen und ein spezifisches Defizit an O^{2-} innerhalb der Ebenen von M_2O_6 -Doppeloktaedern. Die Ähnlichkeiten und Unterschiede zu α - $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$ werden diskutiert.

1. Einleitung

Erdalkalimetalloxide bilden häufig mit dreiwertigen Oxiden der Haupt- und Nebengruppen Perowskite, die sich durch ein Anionendefizit auszeichnen. Verbindungen mit kubischer Perowskitstruktur zeigen oft eine Phasenbreite $\text{MM}'_{1-x}\text{O}_{3-x}$, die je nach Oxidationsstufe des Elements M' in den Grenzen $0 < x < 0.5$ gefunden wurde. Als Beispiele seien aufgeführt $\text{SrCoO}_{2.5}$ [1], $\text{BaFeO}_{2.72}$, $\text{BaCoO}_{2.85}$, $\text{BaNiO}_{2.5}$ [2], BaCoO_{3-x} mit $x=0.28, 0.69, 0.77$ [3], $\text{SrFeO}_{2.7}$ [4], $\text{SrTiO}_{2.5}$ [5–7], $\text{CaMnO}_{2.5}$ [8, 9] und $\text{BaInO}_{2.5}$ [10]. Grundsätzlich verteilt sich das Sauerstoffdefizit auf alle Positionen der Sauerstoffteilstruktur. Stapelvarianten der Perowskite zeigen im Gegensatz dazu häufig eine geordnete Verteilung des Sauerstoffdefizits. Dies wurde zum Beispiel an α - $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$ [11–13] beobachtet. Interessant am letztgenannten Stoff ist eine partiell statistische Verteilung von Sc^{3+} und Al^{3+} auf jener Punktlage, deren Sauerstoffumgebung flächenverknüpfte Oktaederdoppel bildet.

Mit der Verbindung $\text{Ba}_6\text{Al}_2\text{Rh}_2\text{Ho}_2\text{O}_{15}$ gelang erstmals die Synthese einer Perowskitstapelvariante mit

drei Elementen M' der Oxidationsstufe M^{3+} . Über die Verteilung dieser Ionen auf die isolierten und flächenverknüpften Oktaeder und die kristallchemischen Beziehungen zu α - $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$ wird berichtet.

2. Darstellung von $\text{Ba}_6\text{Al}_2\text{Rh}_2\text{Ho}_2\text{O}_{15}$ -Einkristallen und deren Röntgenstrukturanalyse

Bei Reaktionen von $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Ho_2O_3 , Al_2O_3 und metallischem Rhodium in Korundschiffchen bildete sich in Gegenwart von Sauerstoff die Verbindung $\text{Ba}_6\text{Al}_2\text{Rh}_2\text{Ho}_2\text{O}_{15}$. Zur Darstellung von Einkristallen ist es zweckmäßig, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}/\text{Ho}_2\text{O}_3/\text{Rh}(\text{Pulver})/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Korund})$ im Verhältnis 6/1/2/1 mit Hilfe des Schmelzmittels $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 4 Tage auf 1040 °C an Luft zu erhitzen. Nach langsamem Abkühlen (10°/h) bis auf Raumtemperatur zeigte das inhomogene Reaktionsprodukt schwarze, hexagonale Plättchen, die mechanisch isoliert wurden. Analytische Untersuchungen mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX System Link AN

10000) ergaben mit standardfreier Meßtechnik eine Zusammensetzung der Metalle Ba/Al/Rh/Ho = 6/2/2/2/.

Mit Filmaufnahmen und Vierkreisdiffraktometertechnik wurden die kristallographischen Daten bestimmt. Diese sind mit den Meßbedingungen in Tabelle 1 zusammengestellt. Mit dem Programm SHELX-76 [14] wurden die Parameter verfeinert. Die endgültigen Werte sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Mit diesen Daten berechnen sich die in Tabelle 3 aufgelisteten wichtigsten interatomaren Abstände.

3. Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß Ba₆Al₂Rh₂Ho₂O₁₅ ebenfalls zu den Stapelvarianten der

TABELLE 1. Kristallographische Daten^a und Meßbedingungen für Ba₆Al₂Rh₂Ho₂O₁₅

Gitterkonstanten (Å)	$a = 5.8718(10)$ $c = 14.6939(10)$
Zellvolumen (Å ³)	438.74
Anzahl der Formeleinheiten	1
Raumgruppe	D_{3h}^1-P6m2
Diffraktometer	Siemens AED2
Strahlung/Monochromator	Mo K α , Feinfokus/Graphit
2 θ -Bereich	5° < θ < 70°
Schrittweite (°2 θ)	0.03
Meßmodus	$\Omega/2\theta$
Meßzeit/-schritt	variabel, 2–5 s
Korrekturen	Polarisations- und Lorentzfaktor, empirische Absorption EMPIR [26]
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	731
Anzahl der verwendeten Reflexe	258 ($F_o > 5\sigma(F_o)$)
Anzahl der Parameter	25
Gütefaktor	$R = 0.058$ $R_w = 0.046$; $w = 1.6088/\sigma^2(F_o)$ $R_w = \sum w^{1/2} F_o - F_c / \sum w^{1/2} \cdot F_o $

^aStandardabweichungen in Klammern.

TABELLE 2. Atomparameter^a für Ba₆Al₂Rh₂Ho₂O₁₅. In der Raumgruppe D_{3h}^1-P6m2 sind folgende Punktlagen besetzt

Atom	Lage	x	y	z	B (Å ²)
Ba1	1a	0.0	0.0	0.0	2.93(8)
Ba2	2h	0.3333	0.6667	0.1788(4)	0.99(6)
Ba3	2i	0.6667	0.3333	0.6484(4)	1.05(7)
Ba4	1b	0.0	0.0	0.5	0.57(7)
Al	2i	0.6667	0.3333	0.1254(10)	1.96(8)
Rh	2h	0.3333	0.6667	0.5872(5)	1.87(8)
Ho	2g	0.0	0.0	0.2492(5)	0.67(5)
O1	6n	0.365(2)	0.183(1)	0.175(1)	1.55(8)
0.67 O2	3k	0.489(1)	0.511(1)	0.5	0.34(8)
O3	6n	0.165(1)	0.329(2)	0.338(1)	2.35(8)
0.33 O4	3j	0.540(1)	0.080(2)	0.0	1.90(8)

^aStandardabweichungen in Klammern.

TABELLE 3. Interatomare Abstände^a (Å) für Ba₆Al₂Rh₂Ho₂O₁₅

Ba1–O1	2.961(7)	(6×)	Al–O1	1.602(1)	(3×)
–O4	2.964(0)	(6×)	–O4	2.248(1)	(3×)
Ba2–O3	2.902(2)	(3×)	Rh–O3	2.039(1)	(3×)
–O1	2.958(8)	(6×)	–O2	2.037(1)	(3×)
–O4	3.364(8)	(3×)	Ho–O3	2.122(8)	(3×)
Ba3–O2	2.832(1)	(3×)	–O1	2.298(9)	(3×)
–O3	2.946(1)	(6×)			
–O1	3.246(2)	(3×)	Rh–Rh	2.562(9)	
Ba4–O2	2.938(0)	(6×)	Al–Al	3.685(9)	
–O3	2.909(2)	(6×)			

^aStandardabweichungen in Klammern.

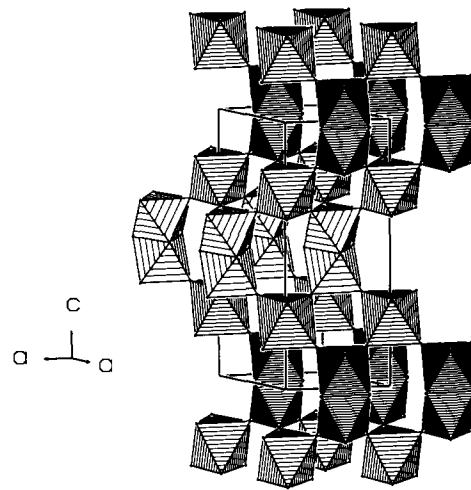


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Polyederverknüpfung in Ba₆Al₂Rh₂Ho₂O₁₅. Al₂O₉-Doppeloktaeder = eng schraffiert, Oktaeder um Ho³⁺ = mittlere Schraffur, Rh₂O₉-Doppeloktaeder = weit schraffiert. Die Abmessung einer Elementarzelle ist eingezeichnet.

6L-Perowskite zählt. Es zeigt einen ähnlichen Aufbau, wie die in der Einleitung aufgeführte Substanz α -Ba₂ScAlO₅, kristallisiert jedoch mit niedriger Symmetrie. Die Kristallstruktur von Ba₆Al₂Rh₂Ho₂O₁₅ ist zur Veranschaulichung der zu diskutierenden Kristallchemie in Abb. 1 wiedergegeben. Es ist zu erkennen, daß längs [001] eine Schichtenabfolge –MO₆–M₂O₉– von oktaedrisch koordinierten Al³⁺-, Rh³⁺- und Ho³⁺-Ionen gebildet wird. Diese entspricht exakt der Polyederverteilung in α -Ba₂ScAlO₅, zeigt jedoch in der Besetzung der Oktaeder deutliche Unterschiede. In α -Ba₂ScAlO₅ gibt es in der hochsymmetrischen Raumgruppe $P6_3/mmc$ zwei Punktlagen für die kleinen Metallionen. Eine davon ist mit Sc³⁺, die andere statistisch mit Sc³⁺ und Al³⁺ besetzt. Die in Fig. 1 schraffierten flächenverknüpften

M_2O_9 -Oktaederdoppel sind somit in α - Ba_2AlScO_5 ungeordnet mit Sc^{3+} und Al^{3+} aufgefüllt.

In der hier untersuchten Substanz $Ba_6Al_2Rh_2Ho_2O_{15}$ wurde eine Ordnung der drei Metallionen beobachtet. Diese ist für die Symmetrierniedrigung verantwortlich. Die Einzeloktaeder sind generell mit Ho^{3+} -, die Doppeloktaeder dagegen ausschließlich mit zwei Al^{3+} - oder zwei Rh^{3+} -Ionen besetzt. Wegen des zueinander deutlich verschiedenen Streuvermögens der Ionen Al^{3+} , Rh^{3+} und Ho^{3+} war diese Zuordnung eindeutig zu beweisen. Interessant ist eine nähere Betrachtung der M_2O_9 -Doppeloktaeder. Diese sind für Al_2O_9 und Rh_2O_9 in Abb. 2 wiedergegeben. Es fällt auf, daß Al^{3+} stark aus den Oktaederzentren auslenkt, so daß der Al-Al-Abstand 3.7 \AA erreicht. Rh^{3+} ist praktisch nicht aus der Oktaederbasisfläche verschoben und zeigt kurze Rh-Rh-Abstände von 2.56 \AA . Relativ kurze Metall-Metall-Abstände sind häufig an Oxometallaten der Edelmetalle (z.B. $Ba_3CaRu_2O_9$ [15], $Ba_8Ru_{3.33}Ta_{1.67}O_{18}Cl_2$ [16], $Ba_8Ru_3Ta_2O_{18}Br_2$ [17], $Ba_5Ir_2AlO_{11}$ [18], $Ba_5Ru_2O_9Cl_2$ [19]) zu beobachten und werden mit Metall-Metall-Wechselwirkungen erklärt.

Bei den aufgeführten Perowskiten mit Oktaederdoppeln nimmt das Edelmetall eine Oxidationsstufe ein, die größer als M^{3+} ist, wodurch ein Unterschub an Sauerstoff vermieden wird. Zur Verringerung des Sauerstoffdefizits könnte in $Ba_6Al_2Rh_2Ho_2O_{15}$ Rhodium einen Beitrag leisten, indem es eine höhere Oxidationszahl annimmt. Berechnungen des Coulombterms der Gitterenergie (MAPLE [20, 21]) zeigen jedoch, daß die in Abb. 1 wiedergegebenen Rh_2O_9 -Doppeloktaeder nur mit Rh^{3+} besetzt sind [22].

Das in der Einleitung angesprochene Sauerstoffdefizit in α - Ba_2ScAlO_5 lokalisiert sich auf jene Sauerstoffschichten, die zur Flächenverknüpfung der Doppelok-

taeder gehören. Mit der ermittelten Unterbesetzung ergibt sich im Mikrobereich eine Unterbesetzung der verknüpfenden Oktaederdreiecksflächen mit $1.5 O^{2-}$ anstelle von $3 O^{2-}$. Durch die Symmetrierniedrigung beim Wechsel von α - Ba_2ScAlO_5 zu $Ba_6Al_2Rh_2Ho_2O_{15}$ spaltet die Punktlage ($6h$) der Raumgruppe $P6_3/mmc$ (α - Ba_2ScAlO_5) in zwei dreizählige Punktlagen der Raumgruppe $P\bar{6}m2$ auf. Wie Tabelle 2 zeigt, sind diese Punktlagen nicht äquivalent, sondern im Verhältnis 2/1 mit O^{2-} besetzt. Für die in Abb. 1 wiedergegebenen Doppeloktaeder bedeutet dies, daß die gemeinsame Fläche der Rh_2O_9 -Baugruppe mit zwei O^{2-} , die analoge Fläche der Al_2O_9 -Baugruppe nur mit einem O^{2-} besetzt ist. Im Mikrobereich zeigt Al^{3+} daher eine Koordinationszahl von C.N. = 4 in Form eines stark gestreckten Tetraeders, womit die Auslenkung von Al^{3+} innerhalb der in Abb. 2 gezeichneten Al_2O_9 -Doppeloktaeder verständlich wird. Die Al_2O_9 -Baugruppe ist unter Berücksichtigung des Sauerstoffdefizits ein Al_2O_7 -Doppeltetraeder mit einem deutlich von 180° abweichenden Winkel Al-O-Al und langen Abständen (2.25 \AA) von Al^{3+} zum gemeinsamen O^{2-} -Ion. $Ba_6Al_2Rh_2Ho_2O_{15}$ zeigt unter diesem Gesichtspunkt eine Schichtfolge $-HoO_6$ - (Einzeloktaeder) - Al_2O_7 - (Doppeltetraeder) - HoO_6 - (Einzeloktaeder) - Rh_2O_9 - (Doppeloktaeder)- und ähnelt somit dem Aufbau von α - Ba_2ScAlO_5 und α - Ba_2InAlO_5 [23].

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich technische Zusammenarbeit mbH., W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56665, des Autors und Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage VAX 8550 der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifiziertem ORTEP-Programm [24, 25] erstellt.

Dank

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

Literatur

- 1 H. Taguchi, M. Shimada und M. Kaizumi, *J. Solid State Chem.*, 29 (1979) 221.
- 2 B. E. Gushee, L. Katz und R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5601.
- 3 S. W. Strauss, I. Fankuchen und R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 5084.
- 4 J. B. MacChesny, R. C. Sherwood und J. F. Potter, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) 1907.
- 5 M. A. Alario Franco und M. Vallet Regi, *Nature*, 270 (1977) 706.
- 6 B. C. Tofield, *Nature*, 272 (1978) 713.

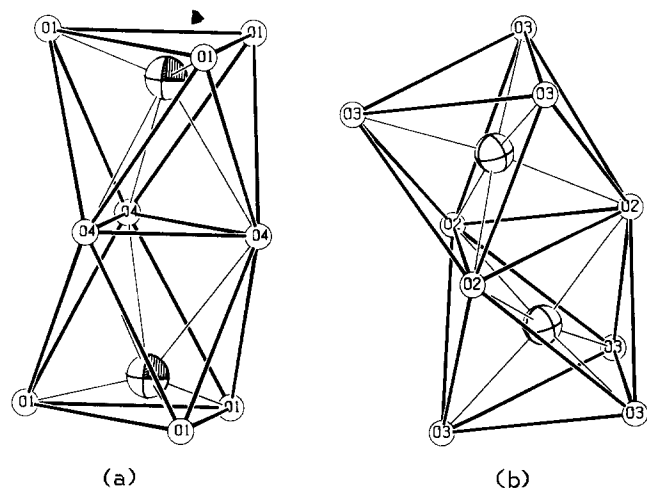


Abb. 2. (a) Al_2O_9 - und (b) Rh_2O_9 -Doppeloktaeder in offener Darstellung. Große Kugel mit Segment = Al^{3+} , große Kugel mit Kreuz = Rh^{3+} . Kleine offene Kugel = O^{2-} .

- 7 M. Kostigian, J. G. Dickinson und R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5598.
- 8 K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, J. C. Scanlon und J. M. Longo, *J. Solid State Chem.*, 45 (1982) 71.
- 9 K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz und J. M. Longo, *J. Solid State Chem.*, 44 (1982) 89.
- 10 K. Mader und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 528 (1985) 125.
- 11 L. M. Kovba, *Zh. Neorg. Khim.*, 32 (1987) 1720.
- 12 E. V. Antipov, R. V. Shpanchenko, L. N. Lykova und L. M. Kovba, *Kristallografiya*, 35 (1990) 213.
- 13 M. Rath und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.*, im Druck.
- 14 G. M. Sheldrick, SHELX-76, *Program for Crystal Structure Determination, Version 1.1.1976*, Cambridge.
- 15 J. Wilkens und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.*, 177 (1991) L31.
- 16 J. Wilkens und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.*, 184 (1992) 195.
- 17 J. Wilkens und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.*, 182 (1992) 265.
- 18 Ch. Lang, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 568 (1989) 29.
- 19 Ch. Lang, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 587 (1990) 39.
- 20 R. Hoppe, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 52.
- 21 R. Hoppe, *Adv. Fluorine Chem.*, 6 (1970) 387.
- 22 D. Schlüter, *Dissertation*, Universität Kiel, 1993.
- 23 Hk. Müller-Buschbaum und M. Abed, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 591 (1990) 174.
- 24 C. K. Johnson, *Report ORNL-3794*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 1965.
- 25 K.-B. Plötz, *Dissertation*, Universität Kiel, 1982.
- 26 EMPIR, *Programm, zur empirischen (Psi-Scan) Absorptionskorrektur*, Fa. Stoe & Cie, Darmstadt, 1987.