

Zur Kristallstruktur von Erdalkalimetall–Lanthanoid–Oxozinkaten: (I) $\text{Ba}_2\text{Tm}_2\text{Zn}_8\text{O}_{13}$, (II) $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{Zn}_8\text{O}_{13}$, (III) $\text{BaEr}_2\text{ZnO}_5$ und (IV) $\text{Ba}_5\text{Er}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}$

Ch. Rabbow und Hk. Müller-Buschbaum*

Institut für Anorganische Chemie der Christian–Albrechts-Universität, Olshausenstr. 40-60, 24098 Kiel (Deutschland)

(Eingegangen am 16. Oktober 1993)

Abstract

Single crystals of (I) $\text{Ba}_2\text{Tm}_2\text{Zn}_8\text{O}_{13}$, (II) $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{Zn}_8\text{O}_{13}$, (III) $\text{BaEr}_2\text{ZnO}_5$ and (IV) $\text{Ba}_5\text{Er}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}$ were prepared by high temperature reactions and investigated by X-ray methods. (I) and (II) crystallize with orthorhombic symmetry, space group $C_{2v}^{12}-Cmc2_1$, (I) $a=6.262 \text{ \AA}$, $b=10.851 \text{ \AA}$, $c=10.171 \text{ \AA}$; (II) $a=6.282 \text{ \AA}$, $b=10.87 \text{ \AA}$, $c=10.195 \text{ \AA}$; $Z=2$. (III) crystallizes orthorhombic, space group $D_{2h}^{16}-Pbnm$, $a=7.032 \text{ \AA}$, $b=12.262 \text{ \AA}$, $c=5.681 \text{ \AA}$, $Z=4$ and (IV) with tetragonal symmetry, space group C_{4h}^5-I4/m , $a=13.702 \text{ \AA}$, $c=5.684 \text{ \AA}$, $Z=2$. The crystal chemistry of the structures known so far will be discussed.

Zusammenfassung

Einkristalle von (I) $\text{Ba}_2\text{Tm}_2\text{Zn}_8\text{O}_{13}$, (II) $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{Zn}_8\text{O}_{13}$, (III) $\text{BaEr}_2\text{ZnO}_5$ und (IV) $\text{Ba}_5\text{Er}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}$ wurden mit Hochtemperaturreaktionen dargestellt und röntgenographisch untersucht. (I) und (II) kristallisieren mit orthorhombischer Symmetrie, Raumgruppe $C_{2v}^{12}-Cmc2_1$, (I) $a=6.262 \text{ \AA}$, $b=10.851 \text{ \AA}$, $c=10.171 \text{ \AA}$; (II) $a=6.282 \text{ \AA}$, $b=10.87 \text{ \AA}$, $c=10.195 \text{ \AA}$; $Z=2$. (III) kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe $D_{2h}^{16}-Pbnm$, $a=7.032 \text{ \AA}$, $b=12.262 \text{ \AA}$, $c=5.681 \text{ \AA}$, $Z=4$ und (IV) tetragonal, Raumgruppe C_{4h}^5-I4/m , $a=13.702 \text{ \AA}$, $c=5.684 \text{ \AA}$, $Z=2$. Die Kristallchemie dieser bekannten Strukturen wird diskutiert.

1. Einleitung

Lanthanoidoxozinkate der Erdalkalimetalle sind relativ wenig untersucht worden. $\text{BaLn}_2\text{ZnO}_5$ [1–8] bilden einen eigenen Strukturtyp in einer Serie von Verbindungen, die anstelle von Zn^{2+} , Cu^{2+} [9–13], Ni^{2+} [10, 11, 14–20], Co^{2+} [21, 22], Mn^{2+} [23], Pt^{2+} [17, 24–26] oder Pd^{2+} [27] enthalten. Die Kristallchemie dieser Stoffe wird unter anderem vom M^{2+} -Ion bestimmt. $\text{Ba}_5\text{Ln}_8\text{M}_4\text{O}_{21}$ [6] ($\text{Ln}^{3+} = \text{Lanthanoide}$) ist bisher für $\text{M}=\text{Mn}^{2+}$ [28–30], $\text{M}=\text{Ni}^{2+}$ [31] und $\text{M}=\text{Zn}^{2+}$ [6] erhalten worden. Von $\text{Ba}_2\text{Ln}_2\text{Zn}_8\text{O}_{13}$ gibt es bisher nur einen Vertreter für $\text{Ln}=\text{Er}^{3+}$ [32].

2. Darstellung von (I) $\text{Ba}_2\text{Tm}_2\text{Zn}_8\text{O}_{13}$ -, (II) $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{Zn}_8\text{O}_{13}$ -, (III) $\text{BaEr}_2\text{ZnO}_5$ - und (IV) $\text{Ba}_5\text{Er}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}$ -Einkristallen und röntgenographische Untersuchung

Als Ausgangsstoffe dienten BaCO_3 (Merck, p.a.), ZnO (Merck, p.a.), Tm_2O_3 , Er_2O_3 und Y_2O_3 (Auer

*Korrespondenzautor.

Remy, 99,9%), die für (I) und (II) im Verhältnis 2:8:1, für (III) im Verhältnis 1:1:1 und für (IV) im Verhältnis 1,25:1:1 innig vergemengt wurden. Das Gemenge wurde zu Tabletten verpresst und jeweils 72 h bei 1000 °C getempert. Anschliessend wurden die Präparate bei 1400 °C mindestens 24 h zur Reaktion gebracht. Aus den stark gesinterten Reaktionsprodukten wurden braune hexagonale Stäbchen (I) und (II), und rosafarbene Einkristalle (III), (IV) mechanisch abgetrennt. Die Kristalle sind gegen Luft und Luftfeuchtigkeit mehrere Tage beständig.

Die analytische Untersuchung erfolgte mit energie-dispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) unter Anwendung standardfreier Messtechnik. Die durch die Einwaage vorgegebene Zusammensetzung wurde analytisch bestätigt [33]. Die röntgenographischen Untersuchungen erfolgten mit Weissenberg- und Precessionaufnahmen sowie Vierkreisdiffraktometermessungen. Die ermittelten kristallographischen Daten sind gemeinsam mit den Messbedingungen in Tabelle 1 zusammengestellt. Mit dem Programm SHELXS-86 [34]

TABELLE 1. Kristallographische Daten und Messparameter für (I) Ba₂Tm₂Zn₈O₁₃, (II) Ba₂Y₂Zn₈O₁₃, (III) BaEr₂ZnO₅ und (IV) Ba₅Er₈Zn₄O₂₁

| | (I) | (II) | (III) | (IV) |
|---|--|--|---|---------------------------------------|
| Kristallsystem | Orthorhombisch | | Orthorhombisch | Tetragonal |
| Raumgruppe | C _{2h} ¹² -Cmc2 ₁ | | D _{2h} ¹⁶ -Pbnm | C _{4h} ⁵ -I4/m |
| Elementarzellaabmessungen (Å) | a = 6.262(1) b = 10.851(2) c = 10.171(2) | a = 6.282(1) b = 10.878(1) c = 10.195(1) | a = 7.032(2) b = 12.262(1) c = 5.681(1) | a = 13.702(2) c = 5.684(1) |
| Zellvolumen (Å ³) | 691.1(2) | 696.7(1) | 489.9(2) | 1067.1(3) |
| Formeleinheiten pro Elementarzelle | 2 | 2 | 4 | 2 |
| Diffraktometer | Enraf-Nonius, CAD4 | | 4-Kreis, Siemens AED 2 | Enraf-Nonius, CAD4 |
| Strahlung/Monochromator | MoKα/Graphit | | | MoKα/Graphit |
| Röntg. Dichte (berechnet) (g cm ⁻³) | 6.457 | 5.642 | 8.370 | 8.161 |
| Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹) | 31.952 | 27.330 | 46.606 | 44.600 |
| 2-θ-Bereich (°) | 7.5–70.0 | 7.5–70.0 | 5.0–70.0 | 5.0–70.0 |
| Messmodus | Background-peak-background | | | background-peak-background |
| Max. Messzeit pro Reflex (s) | 90 | 90 | | 90s |
| Schrittweite | | | 0.04 | |
| Zeit/Schritt | | | 1.0–3.0 | |
| Korrekturen | | | Untergrund, Polarisations-, Lorentzfaktor | |
| Empirische Absorption | | | [49] | [50] |
| Anzahl vermessener Reflexe | 850 | 852 | 2396 | 1368 |
| Symmetrieunabhängige Reflexe | 849 | 852 | 1198 | 1272 |
| Verfeinerungsverfahren | | | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Reflexe/Restraints/Parameter | 849/1/35 | 851/1/35 | 1198/0/26 | 1247/0/28 |
| Güte des fit | 1.137 | 1.067 | 1.099 | 1.034 |
| Gütefaktoren R (I > 2σ(I)) | R1 = 0.058 wR ² = 0.157 | R1 = 0.066 wR ² = 0.186 | R1 = 0.043 wR ² = 0.112 | R1 = 0.057 wR ² = 0.145 |
| Gütefaktoren R (alle Reflexe) | R1 = 0.069 wR ² = 0.171 | R1 = 0.120 wR ² = 0.221 | R1 = 0.047 wR ² = 0.114 | R1 = 0.084 wR ² = 0.217 |
| Extinktionskoeffizient | 0.00821(6) | 0.00383(8) | 0.0124(2) | 0.0004(1) |

wurden die Schweratomlagen bestimmt. Differenzfouriersynthesen (Programm SHELXL-93 [35]) führten zu den Sauerstoffpositionen. Die verfeinerten Parameter sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Mit diesen Daten berechneten sich die in Tabelle 3 aufgeführten interatomaren Abstände.

3. Diskussion der Ergebnisse

Die Röntgenstrukturanalysen von (I) Ba₂Tm₂Zn₈O₁₃, (II) Ba₂Y₂Zn₈O₁₃, (III) BaEr₂ZnO₅ und (IV) Ba₅Er₈Zn₄O₂₁ führen in Abhängigkeit von der Bruttoformel zu drei bei Erdalkalimetall-Lanthanoid-Oxozinkaten bekannten Kristallstrukturen. Häufig beschrieben wurde der Aufbau von (III) [1–8] und (IV) [28–30], so dass hier nur eine charakteristische Darstellung der Kristallstruktur abgebildet wird.

Abbildung 1 zeigt für BaEr₂ZnO₅ das markante Ln₂O₅-Gerüst, welches aus einfach überkappten trigonalen Prismen von O²⁻ um Er³⁺ aufgebaut wird. Die gewählte Darstellung zeigt, dass acht ErO₆-Prismen über Kanten zu Ringen verknüpft sind. Der überkappende siebte O²⁻-Nachbar verbindet zusätzlich jeweils

zwei über Längskanten verknüpfte trigonale Prismen. Die im Er₂O₅-Gerüst verbleibenden Hohlräume sind mit Ba²⁺ und Zn²⁺ aufgefüllt. Ba²⁺ bildet BaO₁₁-Polyeder, die sich aus einem deformierten Würfel, der dreifach überkappt ist, herleiten lassen. Zn²⁺ ist quadratisch pyramidal durch O²⁻ koordiniert. Er³⁺ gehört zu den kleineren Lanthanoidionen, so dass (III) im BaCuLn₂O₅- [1, 2, 5, 7, 8] und nicht im BaZnNd₂O₅-Typ [3, 4, 8] kristallisiert.

Abbildung 2 fasst den Aufbau von Substanz (IV) zusammen. Wieder sind isolierte tetragonale Pyramiden um Zink (schraffiert) zu erkennen, die in ein strukturbestimmendes Ba₅O₂₁-Gerüst eingelagert sind. Ba(1) ist zweifach überkappt würfelförmig koordiniert. In der Mitte und an den Ecken der Elementarzelle sind BaO₈-Polyeder zu eindimensionalen Strängen verknüpft. Ba(2) ist zehnfach von O²⁻ umgeben. Die BaO₁₀-Polyeder bilden wiederum längs [001] eindimensionale Polyederstränge, die mit den Polyedern um Ba(1) über Kanten verknüpft sind. Weitere Einzelheiten zur Vernetzung mit den einfach überkappten trigonalen Prismen um die Ln³⁺-Ionen können früheren Strukturbeschreibungen entnommen werden [6, 28–31].

TABELLE 2. Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren für (I) Ba₂Tm₂Zn₈O₁₃, (II) Ba₂Y₂Zn₈O₁₃, (III) BaEr₂ZnO₅ und (IV) Ba₅Er₈Zn₄O₂₁ (Standardabweichungen in Klammern)

| Atom | Lage | x | y | z | U (Å ²) |
|-------------------|------|-----------|-----------|-----------|---------------------|
| (I) | | | | | |
| Tm | 4a | 0,0 | 0,1666(1) | 0,1890(1) | 0,005(1) |
| Ba | 4a | 0,0 | 0,1668(1) | 0,5637(1) | 0,016(1) |
| Zn(1) | 4a | 0,5 | 0,1703(1) | 0,3766(1) | 0,011(1) |
| Zn(2) | 8b | 0,2549(1) | 0,4151(1) | 0,3771(1) | 0,012(1) |
| Zn(3) | 4a | 0,5 | 0,0003(1) | 0,6244(1) | 0,015(1) |
| O(1) | 8b | 0,2511(4) | 0,2493(3) | 0,3143(3) | 0,021(1) |
| O(2) ^a | 4a | 0,5 | 0,5006(4) | 0,3136(4) | 0,016(1) |
| O(3) ^a | 4a | 0,5 | 0,1599(5) | 0,5651(5) | 0,018(1) |
| O(4) | 8b | 0,7436(5) | 0,9161(2) | 0,5631(3) | 0,023(1) |
| O(5) | 4a | 0,0 | 0,5011(4) | 0,3117(4) | 0,017(1) |
| (II) | | | | | |
| Y | 4a | 0,0 | 0,1672(1) | 0,1798(1) | 0,004(1) |
| Ba | 4a | 0,0 | 0,1664(1) | 0,5598(1) | 0,018(1) |
| Zn(1) | 4a | 0,5 | 0,1698(1) | 0,3699(1) | 0,012(1) |
| Zn(2) | 8b | 0,2550(1) | 0,4148(1) | 0,3712(1) | 0,012(1) |
| Zn(3) | 4a | 0,5 | 0,9992(1) | 0,6170(1) | 0,018(1) |
| O(1) | 8b | 0,2560(8) | 0,2564(4) | 0,3129(3) | 0,028(1) |
| O(2) ^a | 4a | 0,5 | 0,4954(6) | 0,3147(5) | 0,015(1) |
| O(3) ^a | 4a | 0,5 | 0,1568(5) | 0,5641(5) | 0,016(1) |
| O(4) | 8b | 0,7341(6) | 0,9228(3) | 0,5641(5) | 0,035(1) |
| O(5) | 4a | 0,0 | 0,4981(4) | 0,3148(3) | 0,012(1) |
| (III) | | | | | |
| Er1 | 4c | 0,1207(1) | 0,2922(1) | 0,25 | 0,015(1) |
| Er2 | 4c | 0,3983(1) | 0,0743(1) | 0,25 | 0,015(1) |
| Ba | 4c | 0,9233(1) | 0,8998(1) | 0,25 | 0,017(1) |
| Zn | 4c | 0,6902(1) | 0,6502(1) | 0,25 | 0,014(1) |
| O(1) | 8d | 0,1672(2) | 0,4349(1) | 0,9955(3) | 0,017(1) |
| O(2) | 8d | 0,3589(2) | 0,2241(5) | 0,5015(3) | 0,018(1) |
| O(3) | 4c | 0,0712(3) | 0,1026(2) | 0,25 | 0,015(1) |
| (IV) | | | | | |
| Er1 | 8h | 0,2481(1) | 0,1679(1) | 0,00 | 0,012(1) |
| Er2 | 8h | 0,4118(1) | 0,3577(1) | 0,25 | 0,012(1) |
| Ba1 | 2a | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,013(1) |
| Ba2 | 8h | 0,5351(1) | 0,1399(1) | 0,00 | 0,015(1) |
| Zn | 8h | 0,0396(1) | 0,2507(1) | 0,00 | 0,014(1) |
| O(1) | 2b | 0,50 | 0,50 | 0,00 | 0,015(1) |
| O(2) | 8h | 0,6246(4) | 0,9637(4) | 0,00 | 0,015(1) |
| O(3) | 16i | 0,6793(3) | 0,5450(3) | 0,7462(7) | 0,017(1) |
| O(4) | 16i | 0,3545(2) | 0,2420(2) | 0,2531(6) | 0,015(1) |

^aDie Lagen O2 und O3 sind zu 3/4 besetzt.

TABELLE 3. Interatomare Abstände (Å) für (I) Ba₂Tm₂Zn₈O₁₃, (II) Ba₂Y₂Zn₈O₁₃, (III) BaEr₂ZnO₅ und (IV) Ba₅Er₈Zn₄O₂₁ (Standardabweichungen in Klammern)

| (I) | (II) | (III) | (IV) |
|--------------|---------------|------------|---------------|
| Tm-O(1) | 2,214(3) (2×) | Y-O(3) | 2,249(5) |
| Tm-O(2) | 2,202(5) | Y-O(4) | 2,308(4) (2×) |
| Tm-O(3) | 2,266(5) | Y-O(1) | 2,317(4) (2×) |
| Tm-O(4) | 2,241(3) (2×) | Y-O(2) | 2,320(6) |
| Ba-O(2) | 3,119(5) | Ba-O(1) | 3,116(4) (2×) |
| Ba-O(1) | 3,116(3) (2×) | Ba-O(2) | 3,116(5) |
| Ba-O(4) | 3,106(5) (2×) | Ba-O(4) | 3,133(4) (2×) |
| Ba-O(3) | 3,132(4) (2×) | Ba-O(2) | 3,138(5) |
| Ba-O(1) | 3,123(3) (2×) | Ba-O(3) | 3,143(4) (2×) |
| Ba-O(4) | 3,158(3) (2×) | Ba-O(1) | 3,144(4) (2×) |
| Ba-O(2) | 3,124(5) | Ba-O(4) | 3,153(4) (2×) |
| Zn(1)-O(3) | 1,920(5) | Zn(1)-O(1) | 1,890(5) (2×) |
| Zn(1)-O(1) | 1,888(3) (2×) | Zn(1)-O(5) | 1,951(3) |
| Zn(1)-O(5) | 1,952(4) | Zn(1)-O(3) | 1,986(5) |
| Zn(2)-O(4) | 1,893(3) | Zn(2)-O(1) | 1,823(4) |
| Zn(2)-O(2) | 1,906(3) | Zn(2)-O(2) | 1,862(3) |
| Zn(2)-O(1) | 1,909(3) | Zn(2)-O(4) | 1,897(3) |
| Zn(2)-O(5) | 1,965(2) | Zn(2)-O(5) | 1,928(2) |
| Zn(3)-O(5) | 1,905(4) | Zn(3)-O(3) | 1,797(5) |
| Zn(3)-O(4) | 1,884(3) (2×) | Zn(3)-O(4) | 1,798(4) (2×) |
| Zn(3)-O(3) | 1,834(5) | Zn(3)-O(5) | 2,016(4) |
| (III) | | | |
| Ba-O(1) | 3,050(2) (2×) | Er(1)-O(2) | 2,509(5) |
| Ba-O(1) | 3,251(2) (2×) | Er(1)-O(3) | 2,383(4) (2×) |
| Ba-O(2) | 3,004(2) (2×) | Er(1)-O(4) | 2,287(4) (2×) |
| Ba-O(2) | 2,871(2) (2×) | Er(1)-O(4) | 2,339(4) (2×) |
| Ba-O(3) | 2,695(2) | | |
| Ba-O(3) | 2,841(1) (2×) | Er(2)-O(1) | 2,294(1) |
| | | Er(2)-O(3) | 2,326(4) (2×) |
| Zn-O(1) | 2,010(2) (2×) | Er(2)-O(3) | 2,382(4) (2×) |
| Zn-O(2) | 2,119(2) (2×) | Er(2)-O(4) | 2,280(4) (2×) |
| Zn-O(3) | 1,929(2) | | |
| Er(1)-O(1) | 2,292(2) (2×) | Ba(1)-O(1) | 2,842(1) (2×) |
| Er(1)-O(2) | 2,329(2) (2×) | Ba(1)-O(3) | 2,894(4) (8×) |
| Er(1)-O(2) | 2,354(2) (2×) | | |
| Er(1)-O(3) | 2,351(2) | Ba(2)-O(2) | 2,608(5) |
| | | Ba(2)-O(2) | 2,709(5) |
| Er(2)-O(1) | 2,352(2) (2×) | Ba(2)-O(2) | 2,850(6) (2×) |
| Er(2)-O(1) | 2,285(2) (2×) | Ba(2)-O(3) | 2,870(4) (2×) |
| Er(2)-O(2) | 2,344(2) (2×) | Ba(2)-O(4) | 3,164(3) (2×) |
| Er(2)-O(3) | 2,326(2) | Ba(2)-O(4) | 3,185(3) (2×) |
| | | Zn-O(2) | 2,001(5) |
| | | Zn-O(3) | 2,064(4) (2×) |
| | | Zn-O(4) | 2,020(4) (2×) |

Zur Substanzklasse Ba₂Ln₂Zn₈O₁₃ gibt es bisher nur ein Beispiel mit Ln≡Er³⁺ [32]. Die hier untersuchten Stoffe (I) und (II) sind dazu isotyp. Die in der früheren Publikation beschriebene Kristallstruktur kann hier um zwei Gesichtspunkte erweitert werden. Der erste betrifft einen Strukturausschnitt aus dem früher geschilderten Zn₈O₁₃-Gerüst. Abbildung 3 zeigt, dass sechs Tetraeder von O²⁻ um Zn²⁺ über Ecken in Ebenen zu Ringen verknüpft sind, wie sie bei den aufgefüllten Tridymiten beobachtet wurden [36–46]. Der wesentliche Unterschied zu den Tridymitvarianten besteht darin, dass

hier alle Tetraeder die gleiche Orientierung (zum Beispiel AAAAAA oder BBBBBB) haben. Dies ist nur möglich, weil die längs [001] gestapelten Tetraederschichten im Gegensatz zu den Tridymiten über isolierte ZnO₄-Tetraeder miteinander verknüpft sind. In Abb. 3 sind die verknüpfenden ZnO₄-Tetraeder nicht schraffiert und können so von den schraffierten Sechsringschichten unterschieden werden. Die im Hintergrund

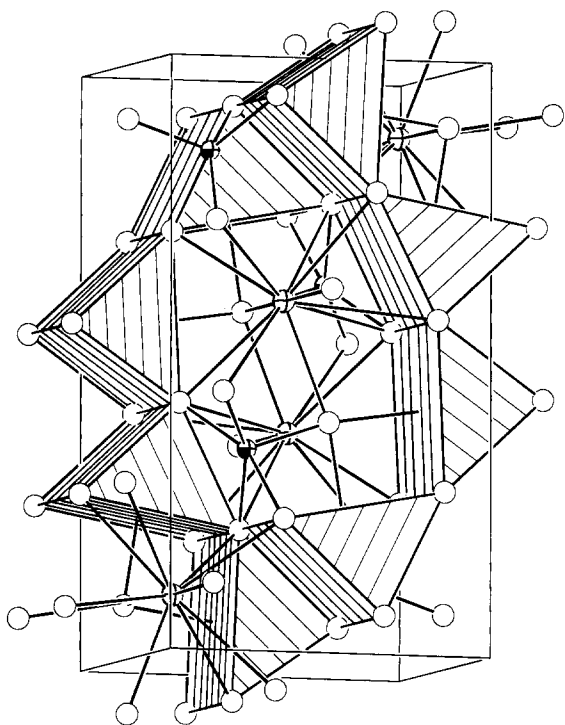


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Verknüpfung trigonaler Prismen (schraffiert) von O^{2-} um Er^{3+} in $BaEr_2ZnO_5$. Das Polyeder um Ba^{2+} = Kugel mit Kreuz und die quadratische Pyramide um Zink = Kugel mit Segment sind offen gezeichnet. Offene Kugeln = O^{2-} .

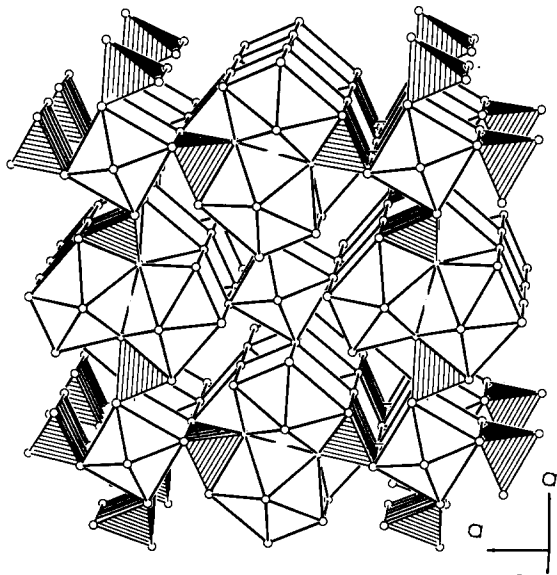


Abb. 2. Perspektivische Darstellung des Ba_5O_{21} -Gerüsts mit eingelagerten tetragonalen Pyramiden von O^{2-} um Zn^{2+} (schraffiert) in $Ba_5Er_8Zn_4O_{21}$. Die Polyeder um $Ba(1)$ in $0, 0, 0$ sowie $1/2, 1/2, 1/2$ (zweifach überkappte Würfel) und um $Ba(2)$ sind un-schraffiert gezeichnet.

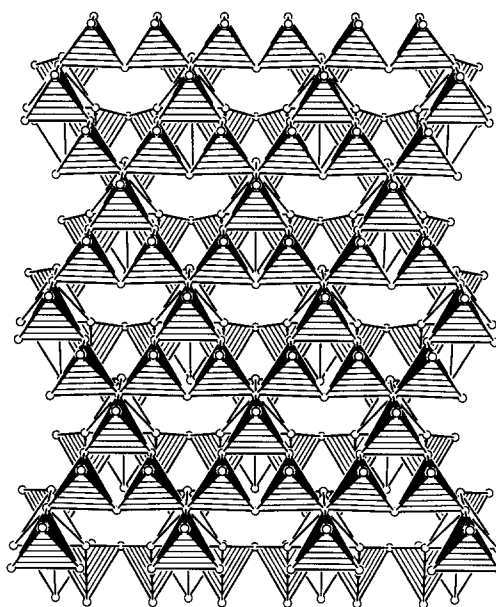


Abb. 3. Vernetzung von ZnO_4 -Tetraedern in Schichten parallel (110). Die isolierten Tetraeder von O^{2-} um $Zn(3)$ sind un-schraffiert gezeichnet.

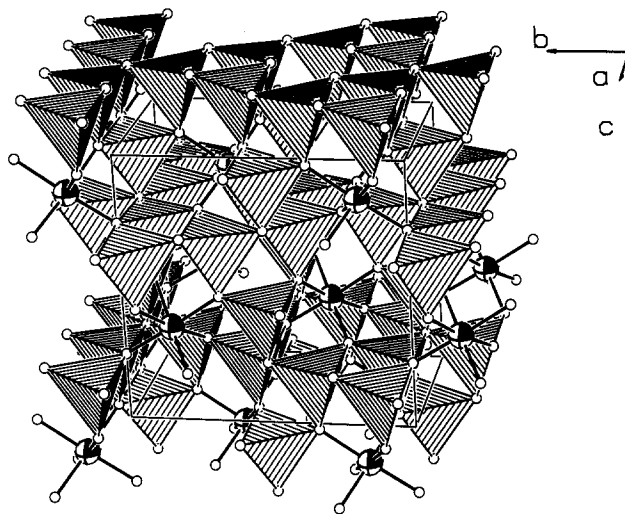


Abb. 4. Perspektivische Darstellung der Vernetzung des Zn_8O_{13} -Gerüsts (schraffiert) in $Ba_2Ln_2Zn_8O_{13}$ ($Ln = Tm^{3+}$ und Y^{3+}) mit Oktaedern (offen gezeichnet) von O^{2-} um Ln^{3+} . Grosse Kugel mit Segment = Ln^{3+} .

liegende Tetraederschicht ist somit längs [001] um den Abstand eines ZnO_4 -Tetraeders gegenüber der vorderen Tetraederschicht getrennt.

Der zweite zu diskutierende Punkt betrifft die Vernetzung des Zn_8O_{13} -Gerüsts mit den Ln^{3+} -Ionen. Wie Abb. 4 zeigt, liegen die Ln^{3+} -Ionen in der Ebene der isolierten ZnO_4 -Tetraeder zwischen den Tetraedersechsringschichten von Abb. 3. Je eine Dreiecksfläche der ErO_6 -Oktaeder ist mit der in Abb. 3 erkennbaren kleinen dreieckigen Lücke identisch. Die gegenüber

liegende ErO_6 -Oktaederfläche ist mit der zweiten Tetraederschicht verknüpft. Die Parallele der Kristallchemie von $\text{Ba}_2\text{Tm}_2\text{Zn}_8\text{O}_{13}$ und $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{Zn}_8\text{O}_{13}$ mit der aufgefüllten Tridymite beschränkt sich somit auf die Sechsringbildung von ZnO_4 -Tetraedern in Ebenen.

Dank

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [47, 48] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400 429, 400 435, 400 437, 400 436 angefordert werden.

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

Literaturverzeichnis

- 1 C. Michel und B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **49** (1983) 150.
- 2 C. Michel, L. Er-Rakho und B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **42** (1982) 176.
- 3 P. Sonne und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, **167** (1991) 193.
- 4 M. Taibi, J. Aribe, J. Darriet, A. Moqine und A. Boukhari, *J. Solid State Chem.*, **86** (1990) 233.
- 5 S. Möhr und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, **170** (1991) 127.
- 6 Ch. Rabbow und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619** (1993) 529.
- 7 M. Taibi, J. Aride, J. Darriet und A. Boukhari, *J. Less-Common Met.*, **169** (1991) 217.
- 8 M. Taibi, J. Aride, E. Antik-Fidancev, P. Caro, M. Lemaitre-Blaise und P. Porcher, *J. Solid State Chem.*, **74** (1988) 329.
- 9 C. Michel und B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **43** (1982) 73.
- 10 S. Schiffler und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **540/541** (1986) 243.
- 11 P. Sonne und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, **167** (1990) 185.
- 12 C. Michel, L. Er-Rakho und B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **39** (1981) 161.
- 13 C. Michel, L. Er-Rakho und B. Raveau, *Rev. Chim. Miner.*, **21** (1984) 85.
- 14 S. Schiffler und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **532** (1986) 10.
- 15 S. Schiffler und Hk. Müller-Buschbaum, *Monatsh. Chem.*, **118** (1987) 741.
- 16 I. Rüter und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **572** (1989) 181.
- 17 Ch. Lang und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, **142** (1988) L1.
- 18 A. Salinas-Sanchez, R. Saez-Puche, J.L. Martinez und J. Rodriguez-Carvajal, *Solid State Commun.*, **78** (1991) 481.
- 19 R. Saez-Puche, J.M. Coronado-Carneiro, C.L. Otero-Diaz und J.M. Martin-Llorente, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28** (1991) 461.
- 20 R. Saez-Puche, J.M. Coronado, C.L. Otero-Diaz und J.M. Martin-Llorente, *J. Solid State Chem.*, **93** (1991) 461.
- 21 H. Mevs und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **573** (1989) 128.
- 22 H. Mevs und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, **152** (1989) 139.
- 23 Hk. Müller-Buschbaum und E. Klüver, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **612** (1992) 14.
- 24 S. Schiffler und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **523** (1985) 63.
- 25 S. Schiffler und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, **128** (1987) 117.
- 26 D. Schlüter und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, **166** (1990) L7.
- 27 S. Schiffler und Hk. Müller-Buschbaum, *Monatsh. Chem.*, **117** (1987) 465.
- 28 Hk. Müller-Buschbaum und E. Klüver, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **612** (1992) 21.
- 29 E. Klüver, E. Peters und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.*, **189** (1992) 101.
- 30 Ch. Rabbow und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.*, **190** (1992) L 27.
- 31 J.A. Campa, E. Gutierrez-Puebla, M. A. Monge, I. Rasines und C. Ruiz-Valero, *J. Solid State Chem.*, **95** (1991) 360.
- 32 Ch. Rabbow und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 33 Ch. Rabbow, *Dissertation*, Universität Kiel, 1994.
- 34 G.M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Determination, Göttingen, 1986.
- 35 G.M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen, 1993.
- 36 H. Mitsuda, S. Mori und C. Okazaki, *Acta Crystallogr.*, **16** (1963) A23.
- 37 H. Mitsuda, S. Mori und C. Okazaki, *Acta Crystallogr.*, **B27** (1971) 1263.
- 38 E. Glasser und L.S.D. Glasser, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** (1963) 377.
- 39 W. Hörkner und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38** (1976) 983.
- 40 H.J. Deiseroth und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **402** (1973) 201.
- 41 H.J. Deiseroth und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35** (1973) 3177.
- 42 H.J. Deiseroth und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **396** (1973) 157.
- 43 W. Hörkner und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **451** (1979) 40.
- 44 A.R. Schulze und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **475** (1981) 205.
- 45 W.A. Dollase, *Acta Crystallogr.*, **B25** (1969) 2298.
- 46 A.R. Schulze und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.*, **36b** (1981) 892.
- 47 C.K. Johnson, *Report ONRL-3794*, Oak Ridge National Laboratory, TN, 1965.
- 48 K.-B. Plötz, *Dissertation*, Universität Kiel, 1982, modifiziert durch M. Rath, Kiel, 1992.
- 49 EMPIR, Program zur empirischen Absorptionskorrektur, Fa. Stoe & Cie. Darmstadt, 1976.
- 50 MolEN, An interactive structure solution procedure, Enraf-Nonius, Delft, Netherlands, 1990 (vergleiche P. Coppens, *Acta Crystallogr.*, **18** (1965) 1035).