

Ein Beitrag zur Kristallchemie von $\text{CaBeGd}_2\text{O}_5$ und $\text{BaBeNd}_2\text{O}_5$

Hk. Müller-Buschbaum und S. Münchau

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

(Eingegangen am 21. Oktober 1993)

Abstract

Single crystals of (I) $\text{CaBeGd}_2\text{O}_5$ and (II) $\text{BaBeNd}_2\text{O}_5$ were prepared by CO_2 -LASER technique and investigated by X-ray methods. I crystallizes with orthorhombic symmetry, space group $D_{2h}^{16}\text{-Pnma}$, $a=9.319 \text{ \AA}$, $b=7.0448 \text{ \AA}$, $c=6.3965 \text{ \AA}$, $Z=4$ and II monoclinic, space group $C_{2h}^5\text{-P}2_1/c$, $a=7.397 \text{ \AA}$, $b=6.684 \text{ \AA}$, $c=9.753 \text{ \AA}$, $\beta=90.57^\circ$, $Z=4$. Both compounds form a Kagomé framework, occupied by Ca^{2+} and Gd^{3+} statistically or Ba^{2+} and Nd^{3+} in an ordered manner.

Zusammenfassung

Einkristalle von (I) $\text{CaBeGd}_2\text{O}_5$ und (II) $\text{BaBeNd}_2\text{O}_5$ wurden mit CO_2 -LASER-Technik dargestellt und röntgenographisch untersucht. I kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe $D_{2h}^{16}\text{-Pnma}$, $a=9,319 \text{ \AA}$, $b=7,0448 \text{ \AA}$, $c=6,3965 \text{ \AA}$, $Z=4$ und II monoklin, Raumgruppe $C_{2h}^5\text{-P}2_1/c$, $a=7,397 \text{ \AA}$, $b=6,684 \text{ \AA}$, $c=9,753 \text{ \AA}$, $\beta=90,57^\circ$, $Z=4$. Beide Verbindungen bilden ein Kagomégerüst, welches durch Ca^{2+} und Gd^{3+} statistisch bzw. durch Ba^{2+} und Nd^{3+} in geordneter Weise besetzt ist.

1. Einleitung

Vor einigen Jahren wurde über Verbindungen der Zusammensetzung MBeLn_2O_5 mit $\text{M}\equiv\text{Ca}$ und $\text{Ln}\equiv\text{La}$, Y [1], Pr [2]; $\text{M}\equiv\text{Sr}$ und $\text{Ln}\equiv\text{La}$ [3], Nd, Sm [4] sowie $\text{M}\equiv\text{Ba}$ und $\text{Ln}\equiv\text{La}$ [4] berichtet. Diese zeichnen sich durch ein Kagomégerüst aus, welches von O^{2-} um die M^{2+} - und Ln^{3+} -Ionen aufgebaut wird. Mit Ausnahme der Bariumverbindungen besetzen M^{2+} und Ln^{3+} die Metallpositionen im Kagomégerüst statistisch. Die verbleibenden tunnelförmigen Hohlräume sind mit weiteren Ln^{3+} -Ionen und Be^{2+} aufgefüllt. Be^{2+} erhält eine tetraedrische Koordination. Ist $\text{M}\equiv\text{Ba}^{2+}$, so ordnen sich die Ba^{2+} - und Ln^{3+} -Ionen im Kagomégerüst, begleitet von einer Symmetrierniedrigung. Letztere Beobachtung beruht auf einer einzigen untersuchten Substanz, so dass es notwendig erschien, diesen Effekt an einer weiteren Substanz der Zusammensetzung $\text{BaBeLn}_2\text{O}_5$ zu bestätigen. Zum Vergleich wurde ein Vertreter ($\text{CaBeGd}_2\text{O}_5$) mit ungeordneter Metallverteilung im Kagomégerüst dargestellt.

2. Darstellung von (I) $\text{CaBeGd}_2\text{O}_5$ - und (II) $\text{BaBeNd}_2\text{O}_5$ -Einkristallen mit anschließender röntgenographischer Untersuchung

Zur Darstellung von (I) wurden CaCO_3 (Merck, p.a.), BeO (Merck, >98%) und Gd_2O_3 (Auer-Remy, 99,9%)

von (II) BaCO_3 (Merck, 98,5%), BeO und Nd_2O_3 (Auer-Remy, 99,9%) im Verhältnis 1:1:1 bzw. 1,5:1:1 innig vermengt und zu Tabletten verpresst. Diese wurden zunächst 24 h bei 1000 bzw. 1050 °C getempert, um die Carbonate mit Lanthanoidoxiden vorzureagieren. Anschliessend wurde mit CO_2 -LASER-Energie bis zur Schmelze der Reaktionsmischung (Oberflächentemperatur der Präparate >2000 °C) erhitzt und innerhalb von 40 min die Temperatur auf etwa 1000 °C abgesenkt, danach die Energiezufuhr spontan unterbrochen. Bei Substanz (II) traten während der Hochtemperaturreaktion Verluste von BaO auf, die durch den Überschuss an BaO im Reaktionsansatz kompensiert wurden. Aus den erkalteten Reaktionsprodukten wurden mechanisch farblose bzw. schwach violette Einkristalle abgetrennt. Bei der Untersuchung mit energiedispersiver Messtechnik (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) wurden unter Anwendung der standardfreien Messtechnik Ca, Ba, Gd und Nd nachgewiesen. Die energetische Nähe der Barium $\text{L}\beta$ - und Neodym $\text{L}\alpha$ -Linien erschwerte die halbquantitative Auswertung, wobei ausserdem Beryllium wegen des Beschutzfensters nicht nachgewiesen werden konnte.

Mit Weissenbergaufnahmen und Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die kristallographischen Daten bestimmt. Diese sind mit den Messbedingungen in

TABELLE 1. Kristallographische Daten und Messparameter für (I) $\text{CaBeGd}_2\text{O}_5$ und (II) $\text{BaBeNd}_2\text{O}_5$ (Standardabweichungen in Klammern)

	(I)	(II)
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	D_{2h}^{16} - <i>Pnma</i>	C_{2h}^5 - <i>P2₁/c</i>
Elementarzellaabmessungen	$a = 9,3190(29) \text{ \AA}$ $b = 7,0448(18) \text{ \AA}$ $c = 6,3956(14) \text{ \AA}$	$a = 7,3969(60) \text{ \AA}$ $b = 6,6836(90) \text{ \AA}$ $c = 9,7530(64) \text{ \AA}$ $\beta = 90,571(53)^\circ$
Zellvolumen	419,87 \AA^3	482,14 \AA^3
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4	4
Diffraktometer	Siemens AED2	Philips PW 1100/Stoe
Strahlung/Monochromator		MoK α /Graphit
2- θ -Bereich	5-70°	5-70°
Messmodus		background-peak-background
Max. Messzeit pro Reflex	1-2 s	1,5-4 s
Korrekturen		Untergrund, Polarisations-, Lorentzfaktor
Absorptionskorrektur	EMPIR [11]	DIFABS [12]
Anzahl vermessener Reflexe	1109	2267
Symmetrieunabhängige Reflexe	896	1806
Reflexe für $F_o > 3\sigma(F_o)$	655	1020
Parameter	24	38
Gütefaktoren $R (F_o > 3\sigma(F_o))$	$R = 0,049$	$R = 0,053$

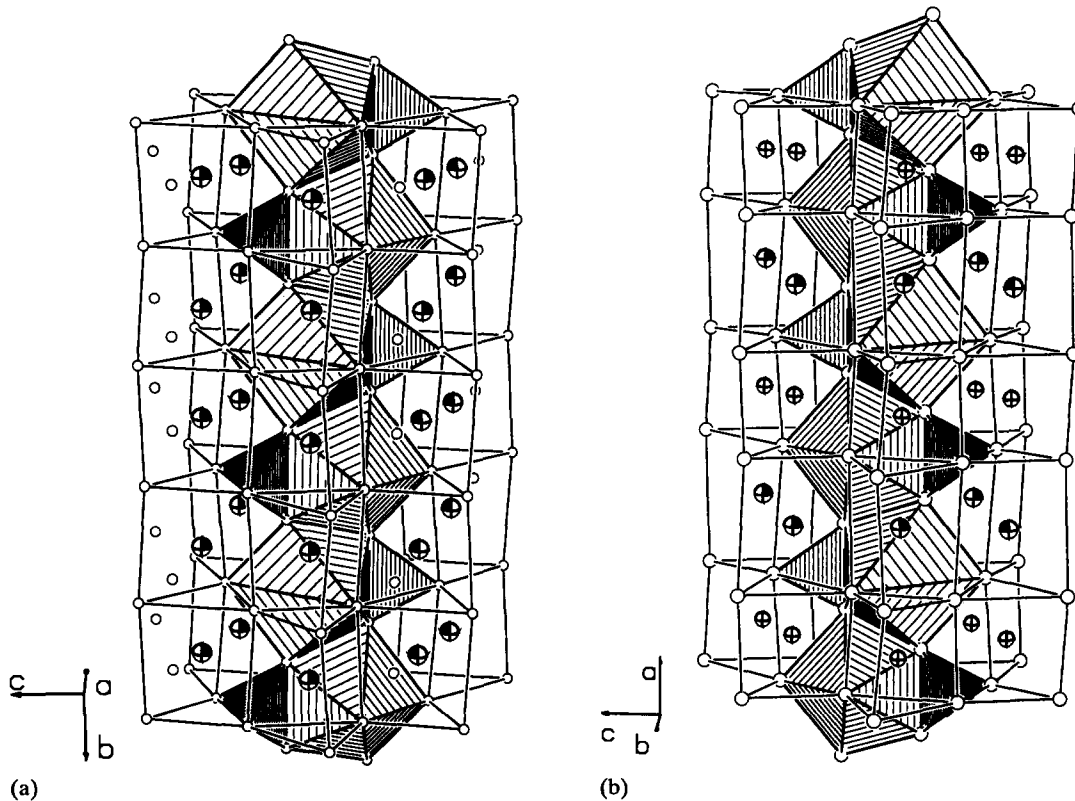


Abb. 1. (a) Perspektivische Darstellung des Kagoménetzes mit eingelagerten BeO_4 -Tetraedern (eng schraffiert) und GdO_7 -Polyedern (weit schraffiert) in $\text{CaBeGd}_2\text{O}_5$. Kleine offene Kugel = O^{2-} , grosse Kugel mit Segment = $\text{Ca}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$. Die trigonalen Prismen von O^{2-} um $\text{Ca}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$ sind transparent gezeichnet. (b) Gleiche Darstellung wie in (a) für $\text{BaBeNd}_2\text{O}_5$. Grosse Kugel mit Segment = Ba^{2+} , grosse Kugel mit Kreuz = Nd^{3+} .

TABELLE 2. Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren für (I) $\text{CaBeGd}_2\text{O}_5$ und (II) $\text{BaBeNd}_2\text{O}_5$ mit Standardabweichungen in Klammern

Atom	Lage	x	y	z	B (\AA^2)
(I)					
Gd	4c	0,9764(1)	0,25	0,5973(2)	0,41(1)
Gd/Ca ^a	8d	0,8268(1)	0,0226(2)	0,0778(2)	0,49(1)
Be	4c	0,1042(10)	0,25	0,1952(11)	0,60(8)
O1	8d	0,428(1)	0,943(1)	0,809(1)	0,79(8)
O2	4c	0,224(1)	0,25	0,668(1)	0,94(8)
O3	4c	0,279(1)	0,25	0,138(1)	0,54(8)
O4	4c	0,508(1)	0,25	0,522(1)	0,61(8)
(II)					
Nd1	4e	0,2556(2)	0,5935(2)	0,9772(1)	0,34(2)
Nd2	4e	0,5218(2)	0,9174(3)	0,1761(1)	0,35(2)
Ba	4e	0,0205(2)	0,0824(3)	0,8267(1)	0,90(2)
Be	4e	0,2612(11)	0,1935(11)	0,0975(11)	0,73(9)
O1	4e	0,929(1)	0,810(1)	0,437(1)	0,76(9)
O2	4e	0,438(1)	0,182(1)	0,566(1)	0,96(9)
O3	4e	0,284(1)	0,661(1)	0,217(1)	0,67(9)
O4	4e	0,279(1)	0,137(1)	0,269(1)	1,17(9)
O5	4e	0,274(1)	0,520(1)	0,508(1)	0,78(9)

^aBesetzt mit 0,5 Gd + 0,5 Ca.TABELLE 3. Interatomare Abstände für (I) $\text{CaBeGd}_2\text{O}_5$ und (II) $\text{BaBeNd}_2\text{O}_5$ (\AA) mit Standardabweichungen in Klammern

(I)			
Gd/Ca—O4	2,414(7)	Gd—O1	2,289(7) (2 \times)
Gd/Ca—O2	2,440(6)	Gd—O2	2,351(9)
Gd/Ga—O3	2,463(5)	Gd—O3	2,377(8)
Gd/Ca—O4	2,487(6)	Gd—O4	2,453(7)
Gd/Ca—O1	2,494(9)	Gd—O1	2,458(7) (2 \times)
Gd/Ca—O2	2,560(5)	Gd—O2	2,790(9)
Gd/Ca—O3	2,562(5)		
Gd/Ca—O1	2,706(7)	Be—O1	1,571(8) (2 \times)
Gd/Ca—O1	2,732(9)	Be—O4	1,653(11)
		Be—O3	1,670(13)
(II)			
Nd1—O2	2,384(8)	Ba—O5	2,654(9)
Nd1—O3	2,389(10)	Ba—O1	2,700(10)
Nd1—O2	2,437(8)	Ba—O4	2,741(8)
Nd1—O1	2,486(8)	Ba—O5	2,755(9)
Nd1—O1	2,527(8)	Ba—O3	2,763(8)
Nd1—O4	2,556(9)	Ba—O1	2,783(9)
Nd1—O5	2,604(8)	Ba—O4	2,809(8)
Nd1—O3	3,031(9)	Ba—O3	2,860(8)
		Ba—O1	2,917(8)
Nd2—O3	2,402(8)	Be—O2	1,583(11)
Nd2—O4	2,440(8)	Be—O1	1,640(11)
Nd2—O5	2,456(9)	Be—O5	1,676(12)
Nd2—O5	2,482(9)	Be—O4	1,719(14)
Nd2—O3	2,491(8)		
Nd2—O4	2,497(8)		
Nd2—O2	2,616(10)		
Nd2—O2	2,855(9)		
Nd2—O2	2,948(8)		

Tabelle 1 zusammengefasst. Mit dem Programm SHELX [5] wurden die Parameter verfeinert. Die endgültigen Werte gibt Tabelle 2 wieder. Mit diesen Daten berechnen sich die interatomaren Abstände der Tabelle 3.

Diskussion

Die voranstehenden Röntgenstrukturanalysen zeigen, dass $\text{CaBeGd}_2\text{O}_5$ und $\text{BaBeNd}_2\text{O}_5$ isotyp zu $\text{CaBeLn}_2\text{O}_5$ [1, 2] bzw. $\text{BaBeLn}_2\text{O}_5$ [4] sind. Die Kristallstrukturen wurden früher mehrfach beschrieben, so dass hier auf eine komplette Wiedergabe verzichtet werden kann. Interessant sind jedoch strukturelle Details, die sich auf geordnete und ungeordnete Besetzungen der Metallpunktlagen beziehen. Wie in der Einleitung angedeutet, bilden Stoffe der Formel MBeLn_2O_5 ein Kagomégerüst. Dieses entsteht durch Verknüpfung trigonaler Prismen von O^{2-} um $\text{M}^{2+}/\text{Ln}^{3+}$ über deren Längskanten und Dreiecksflächen. Die Verknüpfung trigonaler $(\text{M}/\text{Ln})\text{O}_6$ -Prismen über die Prismenlängskanten führt zunächst zu Kagoménetzen, deren Stapelung über die Prismendreiecksflächen ein Kagomégerüst mit deformierten Sechsecktunneln ergibt. Der wesentliche Unterschied zwischen der orthorhombisch kristallisierenden Verbindung $\text{CaBeGd}_2\text{O}_5$ und der monoklin verzerrten $\text{BaBeNd}_2\text{O}_5$ besteht in der Besetzung der LnO_6 -Prismen durch Ca^{2+} und Gd^{3+} bzw. Ba^{2+} und Nd^{3+} . Diesen Sachverhalt gibt Abb. 1 wieder. Beide Teilbilder zeigen, dass die Tunnel im Kagomégerüst durch BeO_4 -Tetraeder und LnO_7 -Polyeder aufgefüllt sind. Im Gerüst selbst sind bei orthorhombischer Symmetrie ($\text{CaBeGd}_2\text{O}_5$) alle Metallpositionen statistisch mit Ca^{2+} und Gd^{3+} besetzt. Die Folge sind relativ ausgeglichene Polyederabmessungen.

In der monoklin kristallisierenden Substanz $\text{BaBeNd}_2\text{O}_5$ sind schmale und breite Kagoménetze längs [100] miteinander verknüpft. Diesen Sachverhalt gibt Abb. 1(b) wieder. Aus der Sicht der Ionenradien von Ba^{2+} (1,36 \AA) und Nd^{3+} (0,99 \AA) [6] ist dies so zu erklären, dass in den breiten Kagoménetzen ausschliesslich BaO_6 - und in den schmalen NdO_6 -Prismen verknüpft sind. Die Ordnung von Ba^{2+} und Nd^{3+} -Ionen ist röntgenographisch wegen des sehr ähnlichen Streuvermögens beider Ionen nicht zu beweisen. Berechnungen der Coulombterme der Gitterenergie [7, 8] bestätigen jedoch, dass die kleineren Polyeder des Kagomégerüsts mit Nd^{3+} und die grösseren mit Ba^{2+} besetzt sind. Es ist interessant, dass sich die Volumenverkleinerung der NdO_6 -Prismen nur auf die Prismenlängskanten auswirkt. Die Grösse der Prismendreiecksflächen bleibt erhalten.

Dank

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57896 in angefordert werden.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [9, 10] erstellt.

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

Literatur

- 1 F. Schröder und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, 137 (1988) 211.
- 2 F. Schröder und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 563 (1988) 59.
- 3 F. Schröder und Hk. Müller-Buschbaum, *Monatsh. Chem.*, 118 (1987) 959.
- 4 F. Schröder und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 561 (1988) 7.
- 5 G.M. Sheldrick, SHELX-Program for Crystal Structure Determination, Version 1.1.76, Cambridge, 1976.
- 6 R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32 (1976) 751.
- 7 R. Hoppe, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 52.
- 8 R. Hoppe, *Adv. Fluorine Chem.*, 6 (1970) 387.
- 9 C.K. Johnson, *Report ORNL-3794*, Oak Ridge National Laboratory, TN, 1965.
- 10 K.B. Plötz, *Dissertation*, Universität Kiel, 1982.
- 11 *Psi-scan Programm*, Fa Stoe & Cie., Darmstadt, 1987.
- 12 N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr.*, A39 (1983) 158.