



ELSEVIER

Die Kristallstrukturen der Erdalkalialuminate $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ und $\text{Ba}_{2.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Al}_2\text{O}_6$ ($\equiv \text{Ba}_7\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{18}$)

Leonhard Walz^{a,*}, Martina Heinau^a, Birgit Nick^a, Jan Curda^b^aDaimler-Benz AG., Forschungszentrum Ulm, F1W/F, Wilhelm-Runge-Str. 11, D-89081 Ulm, Deutschland^bMax-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstr. 1, D-70569 Stuttgart, Deutschland

Eingegangen am 10. April 1994

Abstract

Single crystals of $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (**1**) and $\text{Ba}_{2.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Al}_2\text{O}_6$ (**2**) could be obtained by reacting the alkaline earth metal carbonates with Al_2O_3 at 1500 °C and their crystal structures were determined using single-crystal X-ray diffractometry data. Despite the cubic lattice constants found for both compounds (**1**, 16.5068(5) Å, **2**, 16.180(1) Å), their structure is shown to be orthorhombic. It is closely related to the perovskite structure. The principal structural element is the $\text{Al}_{12}\text{O}_{36}$ ring built up by 12 distorted corner-sharing AlO_4 tetrahedra arranged similarly to the sulphur atoms in S_{12} . The Ca atoms in **2** occupy fully four of the 18 alkaline earth metal positions in **1**. No analogy to the mixed occupation realized in $(\text{Sr,Ca})_3\text{Al}_2\text{O}_6$ is observed.

Zusammenfassung

Einkristalle von $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (**1**) und $\text{Ba}_{2.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Al}_2\text{O}_6$ (**2**) konnten durch Umsetzung der Erdalkalialuminate mit Al_2O_3 bei 1500 °C erhalten werden; ihre Kristallstrukturen wurden mit Einkristalldiffraktometerröntgendaten bestimmt. Trotz der für beide Verbindungen gefundenen kubischen Gitterkonstanten (**1**, 16.5068(5) Å; **2**, 16.180(1) Å) zeigt sich, daß deren Struktur orthorhombisch ist. Sie zeigt eine nahe Verwandtschaft zur Perowskitstruktur. Das grundlegende Strukturelement ist der $\text{Al}_{12}\text{O}_{36}$ -Ring, der aus 12 verzerrten, eckenverknüpften AlO_4 -Tetraedern aufgebaut ist, die den Schwefelatomen in S_{12} vergleichbar angeordnet sind. Die Ca-Atome in **2** ersetzen vier der achtzehn Erdalkalimetallpositionen in **1** vollständig. Eine Analogie zur gemischten Besetzung wie im Falle des $(\text{Sr,Ca})_3\text{Al}_2\text{O}_6$ wird nicht beobachtet.

Keywords: Single crystals; Aluminates; Solid solutions

1. Einleitung

Die Existenz der Erdalkalialuminate des Typs $\text{EA}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (EA \equiv Ca, Sr, Ba) ist schon länger bekannt. Mondal und Jeffery [1] veröffentlichten 1975 die Kristallstruktur der Verbindung $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, die in der kubischen Raumgruppe $P\bar{a}3$ kristallisiert. Die Struktur ist eine Variante der Perowskitstruktur, in der neben der nur unvollständigen Besetzung der $4 \times 4 \times 4$ Perowskit-subzellen mit Ca-Atomen auch Punktlagen besetzt werden, die formal als Ecken der kleinen Perowskitzellen zu betrachten sind. Nur so können statt der 64 Subzellenzentren 72 Teilchen untergebracht werden. Die zur Vervollständigung der Zusammensetzung notwendigen 48 Al- und 144 O-Atome sind in acht, aus jeweils sechs eckenverknüpften AlO_4 -Tetraedern zu-

sammengesetzten Al_6O_{18} -Ringen angeordnet. Durch deren Zentren verlaufen die Raumdiagonalen der großen kubischen Elementarzelle, was kristallographisch nur mit einer Sesselkonformation der Sechsringe realisiert werden kann. Die Polyederdarstellung in Abb. 1 verdeutlicht diese Anordnung. Bereits 1976 [2] wurde die Sr-Verbindung als isotyp erkannt und deren Struktur aus Einkristallröntgendaten bestimmt. Sie wurde 1992 erneut von Chakoumakos u.a. [3] mit Neutronenpulverdaten verfeinert.

Schon in Lit. [2] wird von der erfolgreichen Darstellung der Ba-Verbindung berichtet. Guinier-Aufnahmen konnten mit einer kubischen Elementarzelle ($a_0 = 16.49$ Å) vollständig indiziert werden, was durch Film- und Diffraktometermessungen an Einkristallen bestätigt wurde. Der Reflexdatensatz erfüllte bezüglich Symmetrie und Auslöschungen vollständig die Raumgruppe $P\bar{a}3$. Es gelang aber nicht, die Struktur des

*Korrespondenzautor.

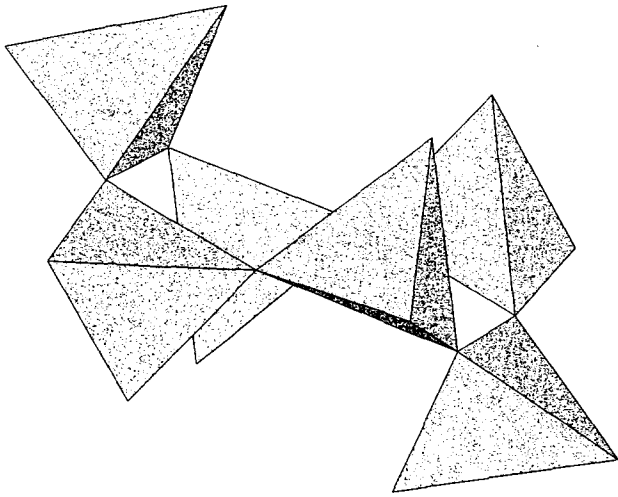


Abb. 1. Al_6O_{18} -Ring in $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ und in $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (Polyederdarstellung).

$\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ zu bestimmen, der Versuch, eine Verfeinerung isotyp zu den Ca- und Sr-Verbindungen durchzuführen, schlug fehl. Auch uns gelang es in der Folgezeit nicht, mit neuen Einkristalldatensätzen eine befriedigende Strukturaufklärung zu erreichen. 1987 veröffentlichten schließlich Antipov u.a. [4] die Ergebnisse einer Strukturanalyse durchgeführt in der Raumgruppe $P\bar{6}3$. Die dort mitgeteilten Strukturparameter wiesen aber etliche Ungereimtheiten auf und waren als Startparameter für die Verfeinerung mit unseren eigenen Datensätzen völlig unbrauchbar.

Bei unseren Untersuchungen zur gezielten Veränderung von Substratgitterkonstanten [5–7], befassten wir uns erneut mit den Erdalkalialuminaten der Zusammensetzung $\text{EA}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ($\text{EA} \equiv \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Dabei beobachteten wir im System $\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_6$ lückenlose Mischbarkeit. Hierüber werden wir in Kürze berichten [8]. Dies ließ sich beim analogen Ba/Ca-System nicht realisieren. Statt dessen beobachteten wir, daß im System $\text{Ba}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_6$ das Reflexlinienmuster des $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ mit zunehmendem Ca-Gehalt sich nur bis $x \approx 0.9$ aufweitert, was auf einen partiellen Ersatz der Ba-Atome durch kleinere Ca-Atome schließen läßt. Beim Versuch, einen höheren Ca-Gehalt zu erzielen, bleiben die d -Werte konstant und es wird das hexagonal kristallisierende BaAl_2O_4 als Zweitphase beobachtet. Erhöht man den Ca-Anteil noch weiter, so dünnt das aufgeweitete Linienmuster des $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ zunehmend aus und die Linien der bekannten $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ -Phase erscheinen, deren d -Werte aber keine Funktion des noch verbleibenden Ba-Gehalts sind. Daraus läßt sich schließen, daß zwar in das Gitter des $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ bis zu einem gewissen Grad Ca eingebaut werden kann, daß aber der Ba-Einbau in $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ unterbleibt.

Aus dieser Erkenntnis heraus leitete sich unser weiteres Vorgehen ab: Wenn die Strukturlösung des $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ bisher wegen der zu erwartenden, extrem hohen Pseudosymmetrie des Gitters fehlschlug – starke Reflexe existieren nur für $h, k, l = 4n$ – dann könnte in einer Ba–Ca-Mischphase, bedingt durch die stark unterschiedliche Streukraft der beiden Erdalkaliumatome,

Tabelle 1

Experimentelle Daten und Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmung für $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (1) (Standardabweichungen in Klammern)

Molmasse (g mol^{-1})	561.98
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
Gitterkonstanten (\AA)	$a = b = c = 16.5068(5)$
V (\AA^3)	4497.7(2)
Z	24
D_{calc} (g cm^{-3})	4.98
$F(000)$	5808
$\mu_{\text{Mo K}\alpha}$ (mm^{-1})	15.8
Verwendete Wellenlänge (\AA)	0.71073
Monochromator	Graphit (002)
θ -Bereich für die Datensammlung ($^\circ$)	$3 \leq 2\theta \leq 50$
h, k, l -Bereich	$0 \rightarrow 19$
Diffraktometer	Stoe-Stadi-4
Scan-Modus	$\omega:2\theta = 1:1$
Scan-Breite ($^\circ$)	1.5
Min./max. Meßzeit pro Reflex (s)	30/150
Korrekturen	Lorentz/Polarisation/emp. Absorption/Extinktion
Anzahl gemessener Reflexe	4224
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4220
Anzahl der Parameter	310
Gütefaktor ($I > 2\sigma(I)$) R_1, wR_2	0.0554, 0.0981
wR_2 (alle Reflexe)	0.1373
Goodness of fit	0.969
Wichtungsschema	$1/\sigma^2(F_o^2) + (0.0526P)^2$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Extinktion	0.000117(8)
Min./max. Restelektronendichte (e \AA^{-3})	$-1.96/2.02$

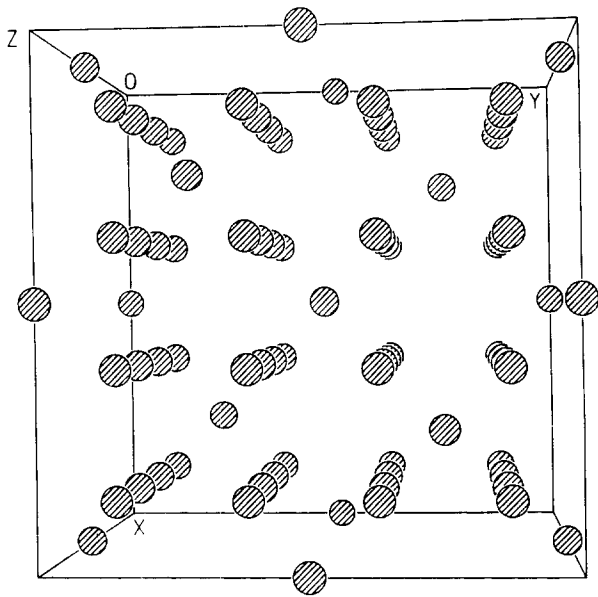


Abb. 2. Idealisierte Ba-Verteilung in 1. Die Viererstränge verdeutlichen das Perowskitsubzellenmuster.

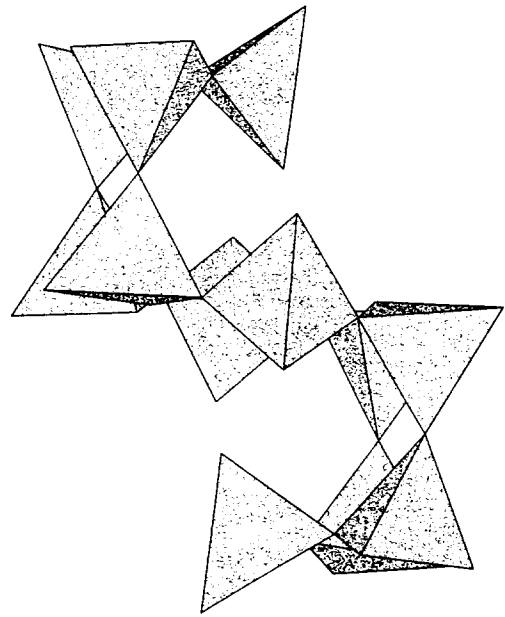


Abb. 4. Al₂O₃₆-Ringe in 1 und 2 in Polyederdarstellung.

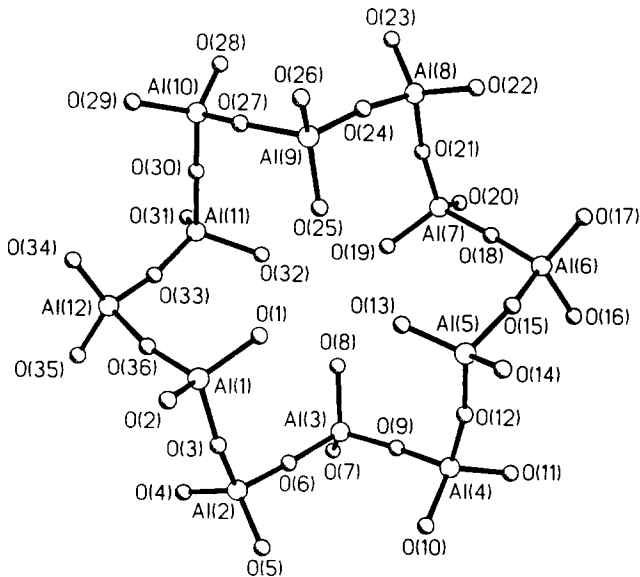


Abb. 3. Al₂O₃₆-Ringe in 1 und 2 in Moleküldarstellung.

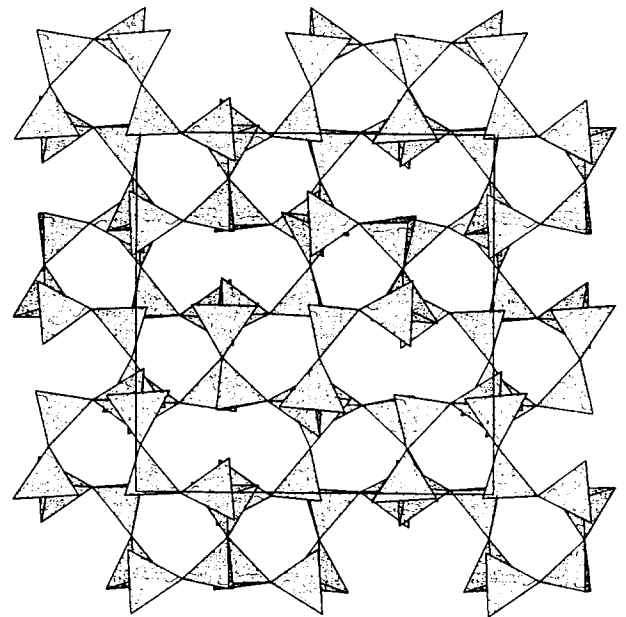


Abb. 5. Anordnung der Al₂O₃₆-Ringe in der Elementarzelle (Blickrichtung [100]).

diese Pseudosymmetrie reduziert sein. Wie im weiteren gezeigt wird, ist dies auch tatsächlich der Fall. Denn trotz der weiterhin streng kubischen Metrik des Ba_{2.33}Ca_{0.67}Al₂O₆ (2) waren für diese Verbindung starke Zweifel an der kubischen Symmetrie angebracht.

2. Experimentelles

2.1. Darstellung der Proben

Zur Synthese aller Verbindungen des Typs Ba_{3-x}Ca_xAl₂O₆ (x in Schritten von 0.3) wurden die Erdalkal karbonate (Aldrich, 99.99%) sowie Al₂O₃

(Flucka, 99.99%) verwendet. Innig verriebene Gemenge (Kugelmühle, Mahldauer mindestens 30 Min) wurden in Korundtieglern an Luft auf 1400 °C erhitzt und bei dieser Temperatur mehrere Stunden belassen. Erneutes Zerkleinern in der Kugelmühle und Sintern bei 1400 °C wurden so oft wiederholt bis Pulverdiffraktogramme keine Veränderungen mehr zeigten. Indizierung der Reflexe und Verfeinerung der Gitterkonstanten der reinen Phase Ba₃Al₂O₆ waren in vollem Einklang mit den Ergebnissen bei [2].

Einkristalle von 1 und 2 wurden aus den Pulverproben mit den Nominalzusammensetzungen $x=0$ und 0.9

Tabelle 2

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 1. $U(\text{eq})$ ist als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert. Die Al- und die O-Atome haben jeweils einen gemeinsamen isotropen Auslenkungsparameter

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ba(1)	1142(3)	1159(3)	1032(3)	13(1)
Ba(2)	3559(3)	3644(3)	3551(3)	13(1)
Ba(3)	5030(6)	5022(6)	4990(7)	12(1)
Ba(4)	6305(3)	6232(3)	6322(4)	16(1)
Ba(5)	7455(2)	7544(3)	7539(3)	21(1)
Ba(6)	8853(3)	8843(3)	9008(3)	11(1)
Ba(7)	1154(3)	5997(3)	3854(3)	12(1)
Ba(8)	6248(3)	3757(3)	1250(3)	10(1)
Ba(9)	4008(3)	1145(3)	6154(3)	11(1)
Ba(10)	8839(3)	3971(3)	6141(4)	13(1)
Ba(11)	3733(3)	6272(3)	8736(4)	16(1)
Ba(12)	6036(3)	8854(3)	3838(4)	10(1)
Ba(13)	1327(3)	3692(3)	8770(4)	16(1)
Ba(14)	3765(3)	8678(3)	1312(4)	15(1)
Ba(15)	8773(3)	1225(3)	3774(3)	13(1)
Ba(16)	1410(3)	8583(3)	6412(3)	16(1)
Ba(17)	8555(3)	6440(3)	1361(3)	16(1)
Ba(18)	6360(3)	1451(3)	8561(3)	16(1)
Al(1)	-153(12)	5147(13)	2435(12)	5(1)
Al(2)	61(10)	7330(15)	2657(18)	5(1)
Al(3)	262(11)	7504(10)	4776(12)	5(1)
Al(4)	2316(15)	7304(17)	4986(10)	5(1)
Al(5)	2551(12)	5152(13)	5175(15)	5(1)
Al(6)	2316(14)	4932(10)	7333(15)	5(1)
Al(7)	204(11)	4745(12)	7520(11)	5(1)
Al(8)	-4(10)	2701(15)	7312(18)	5(1)
Al(9)	-149(12)	2445(11)	5130(13)	5(1)
Al(10)	-2309(15)	2655(16)	4937(11)	5(1)
Al(11)	-2536(11)	4776(12)	4759(14)	5(1)
Al(12)	-2365(14)	4979(10)	2717(16)	5(1)
O(1)	167(29)	4824(28)	3406(34)	11(1)
O(2)	204(24)	4795(26)	1563(29)	11(1)
O(3)	69(21)	6266(29)	2422(25)	11(1)
O(4)	-917(22)	7722(22)	2389(25)	11(1)
O(5)	924(23)	7704(26)	2245(25)	11(1)
O(6)	158(23)	7449(20)	3682(26)	11(1)
O(7)	-317(20)	8451(23)	5131(21)	11(1)
O(8)	-106(22)	6637(27)	5216(24)	11(1)
O(9)	1232(28)	7495(28)	5005(22)	11(1)
O(10)	2625(23)	7603(24)	4009(22)	11(1)
O(11)	2803(20)	7760(22)	5832(23)	11(1)
O(12)	2533(21)	6249(31)	5126(28)	11(1)
O(13)	1629(29)	4863(27)	4872(26)	11(1)
O(14)	3487(21)	4772(23)	4822(23)	11(1)
O(15)	2599(22)	4900(21)	6221(29)	11(1)
O(16)	2680(23)	5915(24)	7659(27)	11(1)
O(17)	2801(22)	4069(22)	7731(25)	11(1)
O(18)	1283(26)	4825(24)	7448(22)	11(1)
O(19)	-139(28)	5126(27)	6611(34)	11(1)
O(20)	-135(22)	5260(27)	8434(29)	11(1)
O(21)	-31(21)	3775(29)	7450(26)	11(1)
O(22)	973(21)	2429(23)	7581(27)	11(1)
O(23)	-849(22)	2249(24)	7810(24)	11(1)
O(24)	-63(19)	2474(21)	6217(31)	11(1)
O(25)	159(24)	3416(28)	4904(23)	11(1)
O(26)	136(18)	1583(25)	4773(24)	11(1)
O(27)	-1299(28)	2485(26)	4871(22)	11(1)
O(28)	-2674(23)	2347(25)	5837(25)	11(1)

(continued)

Tabelle 2 (continued)

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(29)	-2675(21)	2190(22)	4056(23)	11(1)
O(30)	-2451(21)	3697(29)	4876(27)	11(1)
O(31)	-3386(22)	5117(21)	5310(24)	11(1)
O(32)	-1594(29)	5112(26)	5233(27)	11(1)
O(33)	-2473(22)	5037(22)	3751(32)	11(1)
O(34)	-2568(23)	4037(23)	2394(28)	11(1)
O(35)	-2737(23)	5793(21)	2235(25)	11(1)
O(36)	-1247(29)	5086(21)	2463(24)	11(1)

durch Erhitzen in kleinen Korundtieglern auf 1500 °C erhalten. Die aufgeschmolzenen Proben wurden mit 1 °C Min^{-1} auf 1000 °C abgekühlt, danach mit 10 °C Min^{-1} auf Raumtemperatur.

2.2. Datensammlung und Strukturbestimmung

Trotz der Bedeutung, die der Strukturbestimmung von $\text{Ba}_{2.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Al}_2\text{O}_6$ (2) zukommt und ohne die die Strukturlösung von $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (1) nicht möglich gewesen wäre, wird auf die Wiedergabe der Einzelheiten der Strukturanalyse von 2 verzichtet, da einerseits Kristall- und Datenqualität nur sehr mittelmäßig sind und deshalb auch die Verfeinerung nicht dem üblichen Anspruch gerecht wird, andererseits die Ortsparameter aber auch gar nicht wiedergegeben werden müssen, da sie sich nur unwesentlich von denen der Ca-freien Verbindung unterscheiden.

Die wesentlichen Daten der Strukturanalyse von 1 sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die systematischen Auslöschungen sind konsistent mit der Raumgruppe $Pa\bar{3}$. Die hohe kubische Pseudosymmetrie spiegelt sich auch in der sehr guten Übereinstimmung der Strukturparameter mit zyklisch permutierten hkl -Tripelkomponenten (interner Gütefaktor 3%) wieder. Deutlich größere Zweifel an der kubischen Symmetrie beschlichen uns bei der Analyse des Datensatzes von 2. Die Mittelung in $Pa\bar{3}$ zeigt hier größere Abweichungen, auch das Auslöschungsgesetz wird hier merklich durchbrochen. Wenngleich die zweite Beobachtung teilweise auch durch die mindere Kristallqualität hervorgerufen wird, so zwingt die Kombination dieser beiden Symmetrierniedrigungen zum Abstieg in die Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Anwendung direkter Phasenbestimmungsmethoden [9] in dieser Raumgruppe führte für 2 nach einigen Versuchen auch zum Erfolg, die Punktlagen der 18 Erdalkaliatome konnten zweifelsfrei bestimmt werden. Aus mehreren Fouriersynthesen [10] ergab sich die Verteilung der 12 Al- und der 36 O-Atome der asymmetrischen Einheit, gleichzeitig wurde deutlich, daß die Elektronendichte auf vier der 18 Erdalkaliatompunktlagen nur ca. $\frac{1}{3}$ der Ba-Streukraft entspricht. Die Besetzung dieser Positionen mit Ca-Atomen ver-

Tabelle 3

Abstände (Å) in 1 (Standardabweichungen in Klammern)

Ba(1)–O(11)#1	2.52(4)
Ba(1)–O(8)#2	2.79(4)
Ba(1)–O(32)#2	2.81(5)
Ba(1)–O(33)#2	2.90(4)
Ba(1)–O(36)#2	3.06(4)
Ba(1)–O(6)#2	3.06(4)
Ba(1)–O(1)#2	3.22(4)
Ba(1)–O(3)#2	3.25(4)
Ba(2)–O(16)#1	2.62(4)
Ba(2)–O(28)#3	2.80(4)
Ba(2)–O(14)	2.81(4)
Ba(2)–O(23)#3	2.86(4)
Ba(2)–O(24)#3	2.95(4)
Ba(2)–O(18)#1	3.13(4)
Ba(2)–O(20)#1	3.18(4)
Ba(2)–O(27)#3	3.21(4)
Ba(3)–O(7)#4	2.59(4)
Ba(3)–O(14)	2.60(4)
Ba(3)–O(20)#1	2.62(5)
Ba(3)–O(2)#5	2.64(5)
Ba(3)–O(31)#6	2.67(4)
Ba(3)–O(26)#3	2.68(4)
Ba(4)–O(31)#6	2.54(4)
Ba(4)–O(34)#5	2.77(5)
Ba(4)–O(36)#5	2.88(4)
Ba(4)–O(6)#4	2.89(4)
Ba(4)–O(5)#4	3.01(4)
Ba(4)–O(10)#4	2.96(4)
Ba(4)–O(2)#5	3.04(4)
Ba(4)–O(9)#4	3.04(4)
Ba(5)–O(29)#5	2.57(4)
Ba(5)–O(5)#4	2.58(4)
Ba(5)–O(17)#10	2.59(4)
Ba(5)–O(10)#4	2.58(4)
Ba(5)–O(22)#10	2.61(4)
Ba(5)–O(34)#5	2.63(4)
Ba(6)–O(25)#10	2.53(4)
Ba(6)–O(29)#5	2.59(4)
Ba(6)–O(13)#10	2.62(5)
Ba(6)–O(18)#10	2.91(4)
Ba(6)–O(15)#10	2.99(4)
Ba(6)–O(24)#10	3.04(4)
Ba(6)–O(21)#10	3.10(4)
Ba(6)–O(19)#10	3.17(4)
Ba(7)–O(17)#1	2.53(4)
Ba(7)–O(1)	2.64(6)
Ba(7)–O(13)	2.63(5)
Ba(7)–O(6)	2.92(3)
Ba(7)–O(3)	3.00(4)
Ba(7)–O(9)	3.12(4)
Ba(7)–O(12)	3.13(4)
Ba(7)–O(8)	3.24(4)
Ba(8)–O(32)#1	2.58(4)
Ba(8)–O(8)#1	2.62(4)
Ba(8)–O(10)#8	2.70(4)
Ba(8)–O(19)#1	2.67(4)
Ba(8)–O(34)#6	2.76(4)
Ba(8)–O(22)#3	2.79(4)

(continued)

Tabelle 3 (continued)

Ba(9)–O(1)#3	2.60(6)
Ba(9)–O(5)#5	2.62(4)
Ba(9)–O(25)#3	2.68(4)
Ba(9)–O(27)#3	2.87(4)
Ba(9)–O(30)#3	2.96(4)
Ba(9)–O(36)#3	3.08(4)
Ba(9)–O(33)#3	3.13(4)
Ba(9)–O(32)#3	3.25(4)
Ba(10)–O(32)#6	2.51(4)
Ba(10)–O(35)#5	2.59(4)
Ba(10)–O(19)#6	2.66(5)
Ba(10)–O(21)#6	2.87(4)
Ba(10)–O(30)#6	3.02(4)
Ba(10)–O(24)#6	3.07(3)
Ba(10)–O(25)#6	3.12(4)
Ba(10)–O(27)#6	3.23(4)
Ba(11)–O(16)	2.56(4)
Ba(11)–O(4)#4	2.56(4)
Ba(11)–O(28)#13	2.59(4)
Ba(11)–O(1)#5	2.62(4)
Ba(11)–O(25)#5	2.71(4)
Ba(11)–O(13)#5	2.72(4)
Ba(12)–O(23)#1	2.51(4)
Ba(12)–O(8)#4	2.58(4)
Ba(12)–O(19)#4	2.67(5)
Ba(12)–O(9)#4	2.95(4)
Ba(12)–O(12)#4	3.01(4)
Ba(12)–O(18)#4	3.07(4)
Ba(12)–O(13)#4	3.16(4)
Ba(12)–O(15)#4	3.30(3)
Ba(13)–O(7)#16	2.50(3)
Ba(13)–O(10)#5	2.78(4)
Ba(13)–O(18)	2.87(4)
Ba(13)–O(12)#5	2.93(4)
Ba(13)–O(22)	2.92(4)
Ba(13)–O(17)	3.04(4)
Ba(13)–O(14)#5	3.09(4)
Ba(13)–O(21)	3.13(4)
Ba(14)–O(20)#4	2.56(4)
Ba(14)–O(22)#1	2.81(4)
Ba(14)–O(24)#1	2.87(3)
Ba(14)–O(30)#18	2.92(4)
Ba(14)–O(34)#18	2.97(5)
Ba(14)–O(33)#18	3.10(4)
Ba(14)–O(29)#18	3.10(4)
Ba(14)–O(26)#1	3.15(4)
Ba(15)–O(15)#3	2.68(3)
Ba(15)–O(3)#8	2.75(4)
Ba(15)–O(27)#6	2.76(4)
Ba(15)–O(26)#6	2.85(3)
Ba(15)–O(14)#3	2.88(4)
Ba(15)–O(29)#6	2.91(3)
Ba(15)–O(2)#8	2.95(4)
Ba(15)–O(17)#3	3.00(4)
Ba(15)–O(5)#8	3.01(4)
Ba(16)–O(23)#13	2.71(4)
Ba(16)–O(35)#4	2.83(4)
Ba(16)–O(11)	2.84(3)
Ba(16)–O(33)#4	2.94(4)
Ba(16)–O(9)	2.95(4)
Ba(16)–O(21)#13	2.97(4)

(continued)

Tabelle 3 (continued)

Ba(17)–O(28)#1	2.62(4)
Ba(17)–O(35)#6	2.79(4)
Ba(17)–O(4)#6	2.85(4)
Ba(17)–O(26)#19	2.87(4)
Ba(17)–O(36)#6	2.90(4)
Ba(17)–O(3)#6	3.06(4)
Ba(17)–O(30)#1	3.06(4)
Ba(17)–O(31)#1	3.11(4)
Ba(18)–O(4)#5	2.48(4)
Ba(18)–O(16)#17	2.71(5)
Ba(18)–O(11)#17	2.75(4)
Ba(18)–O(2)#3	2.81(4)
Ba(18)–O(12)#17	2.86(4)
Ba(18)–O(6)#5	3.10(4)
Ba(18)–O(15)#17	3.10(4)
Ba(18)–O(7)#5	3.12(3)
Al(1)–O(2)	1.66(5)
Al(1)–O(1)	1.77(5)
Al(1)–O(36)	1.81(5)
Al(1)–O(3)	1.88(5)
Al(2)–O(5)	1.70(4)
Al(2)–O(6)	1.71(5)
Al(2)–O(3)	1.80(5)
Al(2)–O(4)	1.80(4)
Al(3)–O(9)	1.64(5)
Al(3)–O(8)	1.72(5)
Al(3)–O(6)	1.82(4)
Al(3)–O(7)	1.92(4)
Al(4)–O(10)	1.76(4)
Al(4)–O(12)	1.79(6)
Al(4)–O(11)	1.78(4)
Al(4)–O(9)	1.82(5)
Al(5)–O(13)	1.67(5)
Al(5)–O(15)	1.78(5)
Al(5)–O(14)	1.77(4)
Al(5)–O(12)	1.81(6)
Al(6)–O(18)	1.72(5)
Al(6)–O(17)	1.76(4)
Al(6)–O(16)	1.81(4)
Al(6)–O(15)	1.89(5)
Al(7)–O(21)	1.65(5)
Al(7)–O(19)	1.72(5)
Al(7)–O(18)	1.79(5)
Al(7)–O(20)	1.82(5)
Al(8)–O(22)	1.73(4)
Al(8)–O(21)	1.79(5)
Al(8)–O(23)	1.78(4)
Al(8)–O(24)	1.85(6)
Al(9)–O(26)	1.61(4)
Al(9)–O(25)	1.72(5)
Al(9)–O(24)	1.80(5)
Al(9)–O(27)	1.95(5)
Al(10)–O(28)	1.68(4)
Al(10)–O(27)	1.69(5)
Al(10)–O(29)	1.75(4)
Al(10)–O(30)	1.74(5)
Al(11)–O(33)	1.72(6)
Al(11)–O(31)	1.76(4)
Al(11)–O(30)	1.80(5)
Al(11)–O(32)	1.83(5)

(continued)

Tabelle 3 (continued)

Al(12)–O(34)	1.68(4)
Al(12)–O(35)	1.68(4)
Al(12)–O(33)	1.72(6)
Al(12)–O(36)	1.90(5)
<i>Symmetrieoperationen</i>	
#1 $-x + \frac{1}{2}, -y + 1, z - \frac{1}{2}$	#2 $-x, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$
#3 $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + 1$	#4 $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{3}{2}, -z + 1$
#5 $-x + \frac{1}{2}, -y + 1, z + \frac{1}{2}$	#6 $x + 1, y, z$
#7 $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + 1$	#8 $-x + 1, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$
#9 $-x + \frac{3}{2}, -y + 1, z + \frac{1}{2}$	#10 $-x + 1, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$
#11 $-x + \frac{3}{2}, -y + 1, z - \frac{1}{2}$	#12 $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z$
#13 $-x, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$	#14 $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{3}{2}, -z + 2$
#15 $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{3}{2}, -z + 1$	#16 $-x, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$
#17 $-x + 1, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$	#18 $-x, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$
#19 $-x + 1, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$	#20 $x - 1, y, z$

besserte die Verfeinerung entsprechend. Die so für 2 bestimmten Parameter wurden als Startwerte für die Verfeinerung von 1 benutzt [11], was augenblicklich gelang. Die Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmung von 1 sind in den Tabellen 2–4 zusammengefaßt. (Weitere Informationen zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für Wissenschaftlich-Technische Information m.b.H., W-76433 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58180, des Autors und Zeitschriftenzitats angefordert werden.) Die Strukturparameter von 2 differieren nur wenig bezogen auf die relativ hohen Standardabweichungen, das Strukturmodell kann aus der Tabelle 1 leicht durch Ersetzen der Atome Ba(3), Ba(5), Ba(8) und Ba(11) gegen Ca erhalten werden.

3. Strukturbeschreibung und Diskussion

Die in Tabelle 2 wiedergegebenen Parameter machen sehr schnell deutlich, weshalb die Beugungsdaten von 1 eine hochgradig kubische Pseudosymmetrie aufweisen und in welcher Form die entscheidende Hilfe zur Strukturklärung aus der Strukturlösung von 2 resultierte. Betrachtet man nur einmal die Punktlagen der 18 Ba-Atome, die ja den überwiegenden Teil der Streukraft verkörpern, so erkennt man, daß 17 von ihnen in guter Näherung in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ untergebracht werden können. Hierzu können für die 48 Atome Ba(7)–Ba(18) zwei allgemeine Lagen (24d) verwendet werden, die die Besetzung eines jeden ganzzahligen Vielfachen von $\frac{1}{2}$ entlang der drei Raumrichtungen beschreiben, gleichzeitig aber die Bedingung $x \neq y \neq z$ erfüllen. Auch die verbleibenden Atome Ba(1)–Ba(6) können mit Ausnahme von Ba(5) in $Pa\bar{3}$ näherungsweise angeordnet werden: Ba(3) auf $4b$ - ($\sim \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) sowie die verbleibenden Atome auf $8c$ -

Tabelle 4

Bindungswinkel (°) an den Al-Atomen des Al₁₂O₃₆-Rings in **1** (Standardabweichungen in Klammern)

O(2)–Al(1)–O(1)	125(3)
O(2)–Al(1)–O(36)	111(2)
O(1)–Al(1)–O(36)	105(2)
O(2)–Al(1)–O(3)	105(2)
O(1)–Al(1)–O(3)	104(2)
O(36)–Al(1)–O(3)	104(2)
O(5)–Al(2)–O(6)	106(2)
O(5)–Al(2)–O(3)	105(2)
O(6)–Al(2)–O(3)	109(2)
O(5)–Al(2)–O(4)	122(2)
O(6)–Al(2)–O(4)	107(2)
O(3)–Al(2)–O(4)	108(2)
O(9)–Al(3)–O(8)	104(2)
O(9)–Al(3)–O(6)	109(2)
O(8)–Al(3)–O(6)	110(2)
O(9)–Al(3)–O(7)	115(2)
O(8)–Al(3)–O(7)	112(2)
O(6)–Al(3)–O(7)	107(2)
O(10)–Al(4)–O(12)	109(2)
O(10)–Al(4)–O(11)	118(2)
O(12)–Al(4)–O(11)	103(2)
O(10)–Al(4)–O(9)	105(2)
O(12)–Al(4)–O(9)	111(2)
O(11)–Al(4)–O(9)	111(2)
O(13)–Al(5)–O(15)	105(2)
O(13)–Al(5)–O(14)	127(2)
O(15)–Al(5)–O(14)	102(2)
O(13)–Al(5)–O(12)	105(2)
O(15)–Al(5)–O(12)	106(2)
O(14)–Al(5)–O(12)	111(2)
O(18)–Al(6)–O(17)	109(2)
O(18)–Al(6)–O(16)	113(2)
O(17)–Al(6)–O(16)	118(2)
O(18)–Al(6)–O(15)	110(2)
O(17)–Al(6)–O(15)	103(2)
O(16)–Al(6)–O(15)	103(2)
O(21)–Al(7)–O(19)	102(2)
O(21)–Al(7)–O(18)	108(2)
O(19)–Al(7)–O(18)	104(2)
O(21)–Al(7)–O(20)	116(2)
O(19)–Al(7)–O(20)	117(2)
O(18)–Al(7)–O(20)	109(2)
O(22)–Al(8)–O(21)	104(2)
O(22)–Al(8)–O(23)	120(2)
O(21)–Al(8)–O(23)	110(2)
O(22)–Al(8)–O(24)	104(2)
O(21)–Al(8)–O(24)	109(2)
O(23)–Al(8)–O(24)	109(2)
O(26)–Al(9)–O(25)	131(2)
O(26)–Al(9)–O(24)	111(2)
O(25)–Al(9)–O(24)	100(2)
O(26)–Al(9)–O(27)	104(2)
O(25)–Al(9)–O(27)	102(2)
O(24)–Al(9)–O(27)	107(2)
O(28)–Al(10)–O(27)	111(2)
O(28)–Al(10)–O(29)	118(2)
O(27)–Al(10)–O(29)	102(2)
O(28)–Al(10)–O(30)	108(3)

Tabelle 4 (continued)

O(27)–Al(10)–O(30)	107(2)
O(29)–Al(10)–O(30)	110(2)
O(33)–Al(11)–O(31)	118(2)
O(33)–Al(11)–O(30)	110(2)
O(31)–Al(11)–O(30)	109(2)
O(33)–Al(11)–O(32)	107(2)
O(31)–Al(11)–O(32)	111(2)
O(30)–Al(11)–O(32)	101(2)
O(34)–Al(12)–O(35)	121(2)
O(34)–Al(12)–O(33)	110(2)
O(35)–Al(12)–O(33)	113(2)
O(34)–Al(12)–O(36)	102(2)
O(35)–Al(12)–O(36)	100(2)
O(33)–Al(12)–O(36)	108(2)

Punktlagen (x, x, x) . Allein Ba(5) bildet eine Ausnahme, da in **1** und **2** die dazu zentrosymmetrische Position $(\sim \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ nicht besetzt ist, was aber für **8c** in $Pa\bar{3}$ zwingend ist. Dies verdeutlicht den azentrischen Charakter der Struktur und als direkte Folge, daß eine Beschreibung im kubischen Kristallsystem allenfalls noch in der Untergruppe $P2_13$ möglich wäre, in der die Punktlage **8c** unter Verlust des Inversionszentrum in zwei Positionen (**4a**) aufspaltet. Daß aber ein weiterer Abstieg nach $P2_12_12_1$ nötig ist, kann ebenfalls an den Erdalkalimetallpunktgruppen in Tabelle 2 gezeigt werden. Für **2** sieht man dies besonders gut an den Atomen EA(10)–EA(12). Die Koordinaten können nämlich zwar in grober Näherung zu einer allgemeinen $12b$ -Punktgruppe in $P2_13$ zusammengefaßt werden (zyklische Permutation von $\sim \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{3}{8}$), die geordnete Verteilung von Ba und Ca durchbricht aber die pseudokubische Symmetrie (Ba(10), Ca(11), Ba(12)). Der große Unterschied im Streuvermögen von Ba und Ca in dieser pseudokubischen Anordnung machte sich also in **2** hinreichend bemerkbar, wogegen er sich in **1** auf die Abweichungen der numerischen Werte zueinander reduziert, bei $y(\text{Ba}(10))$ immerhin $80\sigma(y)$ verglichen mit $x(\text{Ba}(11))$.

Die Beschreibung der Struktur von **1** kann wieder mit Hilfe einer großen, aus $4 \times 4 \times 4$ Perowskitzubzellen zusammengesetzten Zelle erfolgen (vgl. Abschnitt 1). Schon die Verteilung der Ba-Atome zeigt die Verschiedenheit zur Struktur des $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, in der nicht alle Subzellenzentren besetzt sind. In **1** ist dies der Fall, womit 64 der 72 Ba-Atome untergebracht sind. Auf Positionen, die formal als Ecken von Subzellen zu betrachten sind, befinden sich die Atome Ba(3) und Ba(5). Die Ba(3)-Atome besetzen zusätzlich die elementarzellenmitte sowie die Kantenhalbierenden, die Ba(5)-Atome bilden für sich gesehen innerhalb der Zelle ein großes Tetraeder um deren Mittelpunkt und verdeutlichen in dieser Betrachtungsart den azentrischen Charakter der Struktur. Abb. 2 zeigt die Ba-Verteilung in idealisierter Weise. Sie läßt nun auch

(continued)

leicht verstehen, warum Antipov u.a. [4] bei ihrer Beschreibung der Struktur in $Pa\bar{3}$ für die achtzählige Ba-Punktlage $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{5}{4}$ eine Splitverfeinerung vornahmen, da sie in der gefalteten, zentrosymmetrischen Struktur die Streukraft von vier Ba-Atomen auf acht Lagen zu verteilen suchten.

Auch die Verteilung der Al- und O-Atome unterscheidet sich vom $Ca_3Al_2O_6$ -Strukturtyp in grundlegender Weise. Statt der sesselförmig angeordneten, aus eckenverknüpften AlO_4 -Tetraedern bestehenden Sechsringe werden in 1 Zwölfringe beobachtet. Abbn. 3 und 4 zeigen dies auf zweierlei Arten: als Molekülbild mit den in den Tabellen 2 und 3 kompatiblen Atombezeichnungen und in Polyederdarstellung, die die Verwandtschaft zur Ringkonformation in der Schwefelmodifikation S_{12} verdeutlicht. Vier solcher Ringe ordnen sich pro Elementarzelle mit ihrem Mittelpunkt um den Zellenursprung und die symmetrieäquivalenten Flächenmitten so an, daß neben den die 64 Perowskit-subzellen zentrierenden Ba-Atome auch die acht, formal auf Subzellenecken angeordneten Ba-Atome Platz finden (siehe Abb. 5).

Die sich aus dieser Anordnung ergebenden Koordinationszahlen für die Erdalkalioxide (berücksichtigt bis 3.3 Å) sind: $CN=8$ für die in beiden Strukturen mit Ba-Atomen besetzten Lagen (Ausnahme Ba(15), $CN=9$) und $CN=6$ für Ba(16) und für die vier Positionen in 1 und 2, die in 2 mit Ca-Atomen besetzt sind. Die vier letzteren Erdalkalioxide zentrieren verhältnismäßig wenig verzerrte Oktaeder, was ihrer formalen Funktion als Subzelleneckatome gerecht wird. Dagegen weist Ba(16) eine schlecht zu beschreibende Sechsfachkoordination auf, die wie die Koordinationspolyeder aller restlichen Ba-Atome als verzerrte Defektkuboktaeder aufgefaßt werden können. Dies reflektiert eindrucksvoll die Rolle dieser Ba-Atome als große Teilchen einer modifizierten Perowskitstruktur. Abschließend soll gezeigt werden, warum im System $Ba_{3-x}Ca_xAl_2O_6$ bei $x=0.667$ eine geordnete Phase auftritt, die dem zufolge richtiger mit $Ba_7Ca_2Al_6O_{18}$ zu bezeichnen ist. Dies liegt im deutlich unterschiedlichen Platzangebot für die Erdalkalioxide je nach dem, ob sie sich in eingegengten oktaedrischen Lücken befinden (EA(3), EA(5), EA(8) und EA(11)) oder ob ihnen eine

defektkuboktaedrische Umgebung zur Verfügung steht, die, wie Tabelle 3 zeigt, neben normalen Ba–O-Abständen (ungefähr 2.70 Å) auch wesentlich längere Abstände aufweist. Der Unterschied im Ionenradius von Ba^{2+} und Ca^{2+} reicht offensichtlich aus, daß im $Ba_3Al_2O_6$ eine Substitution mit Ca nur bis $x=0.667$ möglich ist, und daß sie ausschließlich in den kleinen Lücken stattfindet. $Ca_3Al_2O_6$ und $Sr_3Al_2O_6$ dagegen kristallisieren in einem eigenen, gemeinsamen Strukturtyp. Wir werden in Kürze über Einkristalluntersuchungen am System $Sr_{3-x}Ca_xAl_2O_6$ berichten [8], wo vollkommene Mischbarkeit besteht, und zeigen, wie auch dort, je nach Größe der Wertes x , die sechs unterschiedlich großen Lücken für die Erdalkalioxide der Reihe nach substituiert werden.

Dank

Frau E.-M. Peters sei herzlich für die Anfertigung der Abbildungen [12] gedankt, den Herren Professor Hk. Müller-Buschbaum und M. Hartweg danken wir für hilfreiche Ratschläge.

Literatur

- [1] P. Mondal und J.W. Jeffery, *Acta Crystallogr. B*, 31 (1975) 689.
- [2] S. Manzel, *Staatsarbeit*, Universität Münster, 1976.
- [3] B.C. Chakoumakos, G.A. Lager und J.A. Fernandez-Baca, *Acta Crystallogr. C*, 48 (1992) 414.
- [4] E.V. Antipov, L.N. Lykova, M.V. Paromova, O.N. Rozanova und L.M. Kovba, *Koord. Khim.*, 13 (1987) 1119.
- [5] M. Hartweg, B. Nick und L. Walz, *Acta Crystallogr. C*, 46 (1990) 2001.
- [6] L. Walz und F. Lichtenberg, *Acta Crystallogr. C*, 49 (1993) 1268.
- [7] M. Heinau, R. Baumann, B. Nick, M. Hartweg und L. Walz, *Z. Kristallogr.*, 209 (1994) 418.
- [8] B. Nick, M. Heinau und L. Walz, in Vorbereitung.
- [9] G.M. Sheldrick, *SHELXS86 Program for Structure Solution*, Universität Göttingen, 1986.
- [10] G.M. Sheldrick *SHELX-76 Program for Structure Determination*, University of Cambridge, 1976.
- [11] G.M. Sheldrick, *SHELXL-93 Program for Structure Determination*, Universität Göttingen, 1993.
- [12] G.M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS PC-Version 4.2 für MS-DOS*, Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, USA, 1990.