

**Über Erdalkalimetallloxogallate. VIII
Synthese und Aufbau eines neuen Calciumoxo-
gallats: $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$**

Axel-Rüdiger Schulze und Hanskarl Müller-Buschbaum*

Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel,
D-2300 Kiel, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 30. Juni 1980. Angenommen 10. Juli 1980)

Preparation and Structure of a New Calciumoxogallate: $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$

The hitherto unknown compound $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ was prepared and investigated by X-ray single crystal methods. $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ has orthorhombic symmetry: $a = 1435.8$; $b = 1682.5$; $c = 532.1$ pm; space group C_{2v}^{11} —Cmm2, $Z = 6$. The tetrahedra network (circles of 4 and 5 GaO_4 -tetrahedra) and the surrounding of Ca^{2+} are described and discussed with respect to other oxogallates.

(Keywords: Calcium; Gallium; Oxygen; Single Crystal; X-Ray)

Einleitung

Die Kristallchemie der Erdalkalimetallloxogallate stützt sich bisher auf wenige gut untersuchte Beispiele. Eine Gruppe von Verbindungen: CaGa_2O_4 (Lit. ¹⁻³), CaGaAlO_4 (Lit. ⁴) und BaGa_2O_4 (Lit. ⁵⁻⁷) gehört zu den aufgefüllten Tridymitstrukturen, mit einem aus Tetraedern aufgebauten Sechsringerüst, in dessen Tunnel die Erdalkalimetallionen eingelagert sind. CaGa_4O_7 (Lit. ⁸) und SrGa_4O_7 (Lit. ⁹) besitzen einen komplizierten Aufbau, der noch die Tetraedersechsringe erkennen läßt. Überraschend war der Aufbau von BeGa_2O_4 (Lit. ¹⁰), welches ebenfalls Tetraedersechsringe besitzt, die jedoch pro Ring von 6 Tetraedervierlingen umschlossen sind. Der Aufbau von BeGa_2O_4 läßt sich somit als Netzwerk von Vierringen beschreiben, in welches Sechsringe eingelagert sind. Als Besonderheit dieser Verbindung ist die statistische Besetzung der Sauerstofftetraeder durch Be^{2+} und Ga^{3+} hervorzuheben, d. h. es liegt keine dem Tridymit verwandte aufgefüllte Tunnelstruktur vor.

Eine zweite Gruppe von Verbindungen sind die Tetraederkettenstrukturen, wie sie im Bautyp des Minerals Brownmillerit realisiert sind. Wird in $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (Lit.¹¹) Fe^{3+} partiell gegen Ga^{3+} ersetzt, so wählt Ga^{3+} von den vorhandenen Oktaeder- und Tetraederpositionen ausschließlich die Tetraederlücken. Diese GaO_4 -Tetraeder bilden im Kristallverband neben FeO_6 -Oktaedern isolierte Ketten aus. Es gelang bisher nicht, die relativ erdalkalimetallreiche Verbindung $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ zu synthetisieren.

Das Interesse innerhalb der Kristallchemie der Erdalkalioxogallate richtet sich auf die Darstellung sogenannter erdalkalimetallreicher Oxogallate einerseits und auf Gerüststrukturen mit kleinen Tetraedersechsringen, wie sie in der erwähnten Verbindung BeGa_2O_4 beobachtet wurden.

Die hier untersuchte Verbindung $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ gehört gemäß ihrer Bruttoformel zu den $M_3SE_4O_9$ -Verbindungen ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$; $SE = \text{Seltenerdmetall}$)¹²⁻¹⁴. Vom kristallchemischen Aufbau schließt sie die Lücke zu erdalkalimetallreicheren Oxogallaten mit Tetraedernetzwerk, worüber im folgenden berichtet wird.

Darstellung und röntgenographische Untersuchung von $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ -Einkristallen

CaCO_3 und Ga_2O_3 (3:2) werden innig vermischt und acht Tage auf 1350°C in einem Korundschiffchen erhitzt und langsam (Zeitprogramm: $10^\circ\text{C}/\text{h}$) auf 600°C abgekühlt. Aus der erstarrten Schmelze können farblose Einkristalle von $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ isoliert werden (0,2 mm Durchmesser), die einwandfreie Röntgenbeugungsmuster ergeben. Mit Weissenberg-, Precession- und Diffraktometermethoden (MoK_α -Strahlung) wurden die Gitterkonstanten mit

$$a = 1435,8 \quad b = 1682,5 \quad c = 532,1 \text{ pm}$$

sowie die systematisch beobachtbaren Reflexe bestimmt. Die Auslöschungsbedingungen $[(hkl) \text{ mit } h + k = 2n; (0kl) \text{ und } (0k0) \text{ mit } k = 2n; (h0l) \text{ und } (h00) \text{ mit } h = 2n \text{ und } (hk0) \text{ mit } h + k = 2n]$ führen zu den charakteristischen Raumgruppen: D_{2h}^{19} — Cmmm , C_{2v}^{14} — $\text{Cm}2\text{m}$; — $\text{C}2\text{mm}$, C_{2v}^{11} — $\text{Cmm}2$ und D_2^6 — $\text{C}222$. Mit Hilfe einer E -Wertstatistik des Rechenprogramms MULTAN 78 (Lit.¹⁵) ist nur für das Reflexprofil $(hk0)$ eindeutig eine Zentrosymmetrie nachzuweisen. Damit entfallen die Raumgruppen C_{2v}^{14} und D_2^6 . Im Laufe der Strukturermittlung und Parameterverfeinerung konnte ferner die höhersymmetrische Raumgruppe D_{2h}^{19} ausgeschlossen werden, so daß $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ zur orthorhombischen Symmetrie C_{2v}^{11} — $\text{Cmm}2$ gehört.

Mit 1609 symmetrieunabhängigen Reflexen (Vierkreisdiffraktometer PHILIPS PW 1100) wurden Patterson-Synthesen berechnet, die

Tabelle 1. *Parameter für $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$. In der Raumgruppe C_{2v}^{11} -Cmm2 sind folgende Punktlagen besetzt (Standardabweichung in Klammern)*

Punktlage	x	y	z	$B[\text{\AA}^2]$
Ca1 (2 a)	0,0	0,0	0,0	0,32 (0,07)
Ca2 (4 e)	0,0	0,4017 (0,0003)	0,9098 (0,0014)	0,74 (0,06)
Ca3 (8 f)	0,1293 (0,0002)	0,2096 (0,0002)	0,9623 (0,0014)	0,40 (0,03)
Ca4 (4 d)	0,2399 (0,0003)	0,0	0,9491 (0,0015)	0,62 (0,05)
Ga1 (8 f)	0,1088 (0,0001)	0,0939 (0,0001)	0,4873 (0,0013)	0,38 (0,02)
Ga2 (8 f)	0,2005 (0,0001)	0,3346 (0,0001)	0,4366 (0,0013)	0,36 (0,02)
Ga3 (4 d)	0,3878 (0,0002)	0,0	0,3898 (0,0013)	0,47 (0,04)
Ga4 (4 e)	0,0	0,2623 (0,0001)	0,4705 (0,0013)	0,38 (0,03)
01 (4 d)	0,391 (0,001)	0,0	0,728 (0,003)	0,46 (0,22)
02 (4 d)	0,104 (0,001)	0,0	0,654 (0,003)	0,45 (0,22)
03 (8 f)	0,102 (0,001)	0,304 (0,001)	0,636 (0,002)	0,37 (0,15)
04 (4 e)	0,0	0,154 (0,001)	0,598 (0,003)	0,22 (0,19)
05 (8 f)	0,294 (0,001)	0,361 (0,001)	0,657 (0,003)	0,64 (0,16)
06 (2 b)	0,0	0,500	0,226 (0,005)	0,49 (0,31)
07 (8 f)	0,115 (0,001)	0,089 (0,001)	0,150 (0,003)	0,66 (0,16)
08 (4 e)	0,0	0,272 (0,001)	0,133 (0,004)	0,71 (0,24)
09 (8 f)	0,169 (0,001)	0,415 (0,001)	0,227 (0,003)	0,55 (0,15)
010 (4 c)	0,250	0,250	0,243 (0,003)	0,44 (0,21)

zu den Positionen der stark streuenden Ca^{2+} - und Ga^{3+} -Teilchen führten. In Verbindung mit *Fourier*-Synthesen wurden die fehlenden O^{2-} -Positionen bestimmt und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert [SHELX 76 (Lit. 16)]. Jede Elementarzelle enthält sechs Formeleinheiten $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$. Tabelle 1 gibt die endgültigen Lageparameter wieder. Der Gütefaktor über alle Reflexe beträgt $R_{(hkl)} = 0,084$, für 1217 Reflexe mit $F_0 \geq 6^\circ F_0$ ergibt sich ein Gütefaktor von

Tabelle 2. *Interatomare Abstände [pm] für $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$*

Ca_I :		Ga_I :	
O_{II} :	237,2 (2 ×)	O_{II} :	181,3
O_{VII} :	237,0 (4 ×)	O_{IV} :	194,7
		O_V :	182,8
Ca_{II} :		O_{VII} :	179,5
O_I :	247,7 (2 ×)		
O_{II} :	263,9 (2 ×)	Ga_{II} :	
O_{VI} :	235,9	O_{III} :	184,6
O_{VIII} :	248,1	O_V :	183,3
O_{IX} :	296,8 (2 ×)	O_{IX} :	180,3
		O_X :	189,6
Ca_{III} :			
O_{III} :	238,4	Ga_{III} :	
O_{IV} :	284,7	O_I :	180,1
O_V :	229,6	O_{VI} :	183,3
O_{VII} :	225,8	O_{IX} :	186,6 (2 ×)
O_{VIII} :	232,1		
O_X :	238,5	Ga_{IV} :	
		O_{III} :	184,3 (2 ×)
Ca_{IV} :		O_{IV} :	194,8
O_I :	246,3	O_{VIII} :	180,2
O_{II} :	250,3		
O_V :	285,2 (2 ×)		
O_{VII} :	259,0 (2 ×)		
O_{IX} :	244,2 (2 ×)		

$R = 0,062$, bei isotroper Verfeinerung der Temperaturfaktoren ohne weitere Korrekturen. Tabelle 2 enthält die wichtigsten Metall—Sauerstoff-Abstände. Die Liste der beobachteten und berechneten Struktur-faktoren wird an anderer Stelle veröffentlicht¹⁷.

Beschreibung der Kristallstruktur und Diskussion

Die röntgenographische Untersuchung an Einkristallen von $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ zeigt unerwartete Polyederverknüpfungen, die die Kristallchemie der Oxogallate erweitern. Zunächst sei das GaO_4 -Tetraedergerüst beschrieben. Abb. 1 gibt in projektiver Darstellung die Ver-

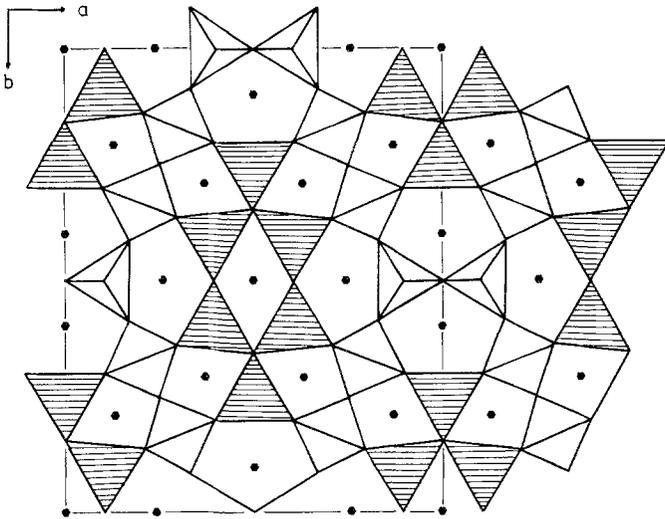


Abb. 1. Projektive Darstellung der Tetraederverknüpfung in $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$. Die in die Lücken eingelagerten Ca^{2+} -Ionen sind durch Sechsecke gekennzeichnet

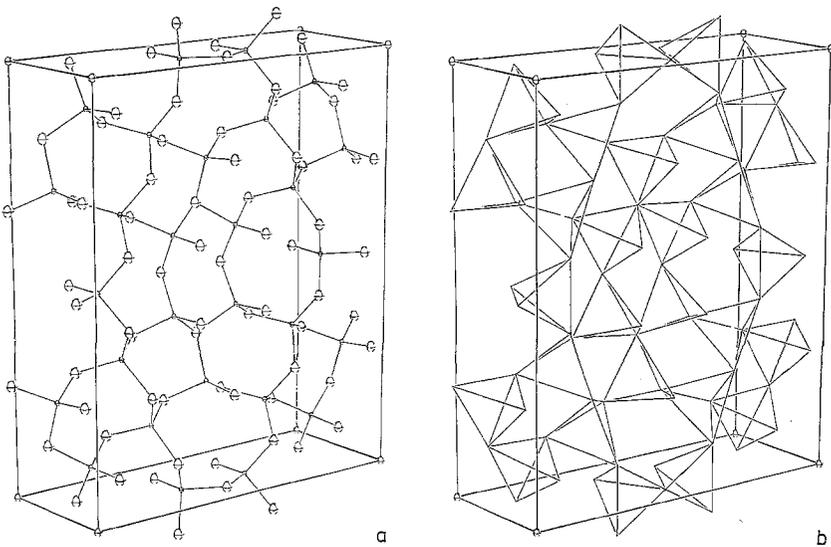


Abb. 2. Perspektivische Darstellung des Tetraedegerüsts der Verbindung $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ (unter Verwendung des Plotterprogramms¹⁸). *a* Tetraeder vom Mittelpunkt der Ga^{3+} -Ionen ausgehend. *b* Tetraeder als Umrisse

knüpfung dieser Tetraeder zu Ringen wieder. Es sind in dieser unverzerrten Darstellung deutliche Tetraederfünfringe und Tetraedervierlinge zu erkennen, die jeweils zu Gruppen zusammengefaßt sind. Eine perspektivische Darstellung ohne die eingelagerten Ca^{2+} -Ionen gibt

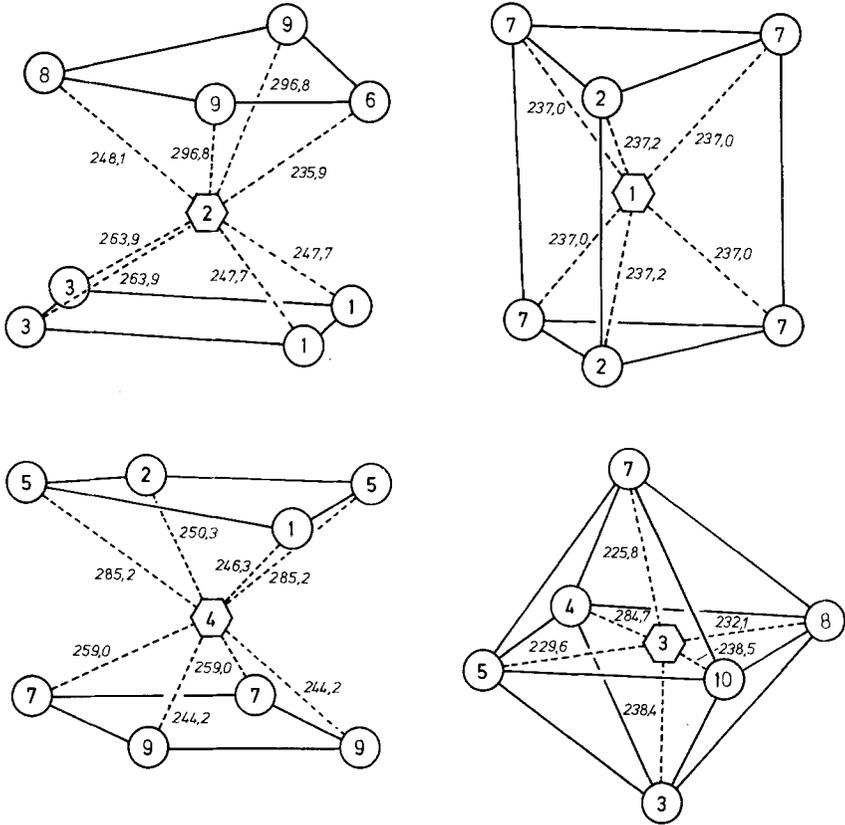


Abb. 3. Koordinationspolyeder um Ca^{2+} . Die in die Symbole eingeschriebenen Zahlen beziehen sich auf die Reihenfolge Ca_I — Ca_{IV} bzw. O_I — O_X der Parametertabelle. Die Abstände sind in pm angegeben

Abb. 2 wieder. Speziell Abb. 2b ist zu entnehmen, daß die beschriebenen Tetraederringe nicht planar, sondern in sich und auch untereinander stark verdreht sind. Bemerkenswert ist nun, daß hier die Ähnlichkeit zu den auch aus Tetraederringen aufgebauten Verbindungen CaGa_2O_4 , BaGa_2O_4 und BeGa_2O_4 endet, da in der dritten Dimension keine Verknüpfung zwischen den Tetraedern besteht. $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ ist somit nur ein zweidimensionales Tetraedergertüst, welches längs $[001]$ durch die

Calciumionen zusammengehalten wird. Die in der Projektion (Abb. 1) gut erkennbaren Hohlräume bestehen somit aus Lücken im Tetraedernetzwerk mit unterschiedlicher Größe und unterschiedlicher Koordination für Ca^{2+} . Die in Tab. 1 aufgeführten Ca_I - und Ca_{III} -Positionen sind Einlagerungen in Vierringe, mit relativ kurzen Abständen $d_{\text{Ca-O}}$ (vgl. Tab. 2) und niedriger Koordinationszahl $KZ = 6$. Ca_{II} und Ca_{IV} besetzen die durch Fünfringe aufgespannten Hohlräume mit längeren Abständen und größerer Koordinationszahl, die in erster Sphäre mit $KZ = 8$ beschrieben werden kann. Die Koordinationspolyeder der kristallographischen Lagen Ca_I — Ca_{IV} sind in Abb. 3 wiedergegeben. Es ist festzustellen, daß die Koordinationssphäre unter Einbeziehung der Tetraedervierringe zu trigonal prismatischer und oktaedrischer Koordination, in den Fünfringen zu verzerrt quadratisch-antiprismatischer Umgebung für Ca^{2+} führt.

$\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ ist somit nicht mit den aufgefüllten Tetraedergerüststrukturen des Tridymits verwandt, sondern stellt einen eigenen Bautyp mit zweidimensionaler Netzstruktur dar. Es ist die bisher bezüglich des Metallverhältnisses $\text{Ca}:\text{Ga} = 1:1,334$ ($\text{CaGa}_4\text{O}_7 = 1:4$; $\text{CaGa}_2\text{O}_4 = 1:2$) erdalkalimetallreichste Verbindung, was sich offenbar in einer Abnahme der Ringgröße und Vernetzungsdichte äußert.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage (PDP 10, Fa. DIGITAL) des Rechenzentrums der Universität Kiel durchgeführt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung mit wertvollen Sachmitteln.

Literatur

- 1 Jeveratnam, J., Glasser, F. P., Dent Glasser, L. S., Z. Kristallgr. Kristallgeometr. Kristallphysik Kristallchem. **118**, 257 (1963).
- 2 Deiseroth, H.-J., Müller-Buschbaum, Hk., Z. anorg. allg. Chem. **396**, 157 (1973).
- 3 Deiseroth, H.-J., Müller-Buschbaum, Hk., Z. anorg. allg. Chem. **402**, 201 (1973).
- 4 Müller-Buschbaum, Hk., Schmachtel, W., Z. Naturforsch. **31b**, 1604 (1976).
- 5 Hoppe, R., Schepers, B., Naturwissenschaften **47**, 376 (1960).
- 6 Do Dinh, C., Bertaut, E. F., Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. **88**, 413 (1965).
- 7 Deiseroth, H.-J., Müller-Buschbaum, Hk., J. Inorg. Nucl. Chem. **35**, 3177 (1973).
- 8 Deiseroth, H.-J., Müller-Buschbaum, Hk., Z. anorg. allg. Chem. **382**, 149 (1971).
- 9 Deiseroth, H.-J., Müller-Buschbaum, Hk., Z. anorg. allg. Chem. **387**, 154 (1972).
- 10 Schweizer, M., Müller-Buschbaum, Hk., Z. Naturforsch. **34b**, 1067 (1979).
- 11 Arpe, R., Schenck, R. v., Müller-Buschbaum, Hk., Z. anorg. allg. Chem. **410**, 97 (1974).
- 12 Schulze, A.-R., Müller-Buschbaum, Hk., Z. anorg. allg. Chem. **461**, 48 (1980).

- ¹³ Brauer, G., Kirsten, H., *Z. anorg. allg. Chem.* **462**, 35 (1980).
- ¹⁴ Schulze, A.-R., Müller-Buschbaum, Hk., *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- ¹⁵ Main, P., Hull, S. E., Lessinger, L., Germain, G., Declercq, J.-P., Woolfson, M. M., MULTAN 78, Computer Programmes for Automatic Solution of Crystal Structures, University of York 1978.
- ¹⁶ Sheldrick, G. M., SHELX 76, Programme System for Crystal Structure Determination, University of Cambridge 1976.
- ¹⁷ Schulze, A.-R., geplante Dissertation, Kiel 1981.
- ¹⁸ Johnson, C. K., ORTEP, Report ORNL-3794 Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.