

Synthese und Strukturaufklärung von $\text{SrBeLa}_2\text{O}_5$

Frank Schröder und Hanskarl Müller-Buschbaum*

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

(Eingegangen 26. September 1986. Angenommen 17. Oktober 1986)

Synthesis and Structure Determination of $\text{SrBeLa}_2\text{O}_5$

A new compound of the formula $\text{SrBeLa}_2\text{O}_5$ was prepared by high temperature technique. Single crystal X-ray investigations led to orthorhombic symmetry ($a = 9.730$, $b = 7.377$, $c = 6.687$ Å, space group: $\text{D}_{2h}^{16}\text{-Pnma}$, $Z = 4$). $\text{SrBeLa}_2\text{O}_5$ shows a typical tunnel structure of a three-dimensional connection of Sr, La/O-prisms, related to a distorted *Kagomé*-network. The tunnels are occupied by La^{3+} - and Be^{2+} -ions. A detailed discussion of the polyhedra, their connection, and the statistical distribution of Sr^{2+} and La^{3+} within the trigonal O^{2-} -prisms are given.

(Keywords: Strontium; Beryllium; Lanthanoide; Oxygen; Crystal structure)

Einleitung

In den letzten Jahren wurden Oxometallate der Formel BaMLn_2O_5 eingehend untersucht. M ist ein zweiwertiges Element wie Cu^{2+} [1—3], Ni^{2+} [4], Pt^{2+} [5] und Pd^{2+} [3]. In den meisten Fällen bevorzugt Cu^{2+} in diesen Verbindungen eine pyramidale und Ni^{2+} eine oktaedrische Sauerstoffumgebung. Die Verbindungen mit Pt^{2+} und Pd^{2+} (teilweise auch Cu^{2+}) sind durch planare Polyeder um diese Ionen ausgezeichnet. Die gleiche Bruttoformel besitzt $\text{Be}_2\text{La}_2\text{O}_5$ [6]. Der Austausch der zweiwertigen Ionen in $\text{BaM}^{2+}\text{Ln}_2\text{O}_5$ gegen Be^{2+} ergibt einen völlig anderen Strukturtyp. Interessant war unter diesem Gesichtspunkt der Ersatz von M^{2+} gegen das wesentlich kleinere Be^{2+} -Ion, so daß die pyramidale bzw. planare Umgebung zugunsten einer für Be^{2+} typischen tetraedrischen (evtl. auch trigonalen) Koordination verändert wird.

Mit der Hochtemperatur- CO_2 -Laser-Technik gelang die Darstellung von $\text{SrBeLa}_2\text{O}_5$ -Einkristallen, so daß eine Strukturaufklärung durchgeführt werden konnte. Die Synthese der isotypen Verbindung $\text{BaBeLa}_2\text{O}_5$ gelang mit dieser Methode nur in Form mikrokristalliner Pulver.

Darstellung und röntgenographische Untersuchung von $\text{SrBeLa}_2\text{O}_5$

Zur Darstellung von Einkristallen der Verbindung $\text{SrBeLa}_2\text{O}_5$ wurden $\text{SrCO}_3:\text{BeO}:\text{La}_2\text{O}_3 = 1:1:1$ innig vermischt und zu Tabletten verpreßt. Nach 24 h Glühdauer bei 1000°C im konventionellen widerstandsbeheizten Ofen ist der überwiegende Anteil von SrCO_3 thermisch abgebaut, so daß auf 2000°C weiter erhitzt werden kann. Die Hochtemperaturreaktion erfolgt mit einem CO_2 -Laser (Photon Sources, 500 W) an Luft. Das bis zur Schmelze erhitzte Ausgangsgemisch wird 45 min oberflächlich flüssig gehalten. Im Temperaturgefälle von der heißen erschmolzenen Tablettenoberseite in das weniger heiße Tabletteninnere bilden sich farblose Einkristalle von $\text{SrBeLa}_2\text{O}_5$. Mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenz (Elektronenmikroskop Jeol T 200, EDX-System PGT-III) lassen sich Sr und La in den Einkristallen analytisch bestimmen. Be entzieht sich dieser Nachweismethode, da kein fensterloser Detektor zur Verfügung steht. Über die komplett gelöste Kristallstruktur ergibt sich schließlich die chemische Zusammensetzung bezüglich Sauerstoff und Beryllium.

Mit Film- und Diffraktometermethoden (*Weissenberg*-Aufnahmen, Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100) wurden die Gitterkonstanten und systematischen Auslöschungen bestimmt.

$$a = 9.7301(4), \quad b = 7.377(9), \quad c = 6.687(3) \text{ \AA}$$

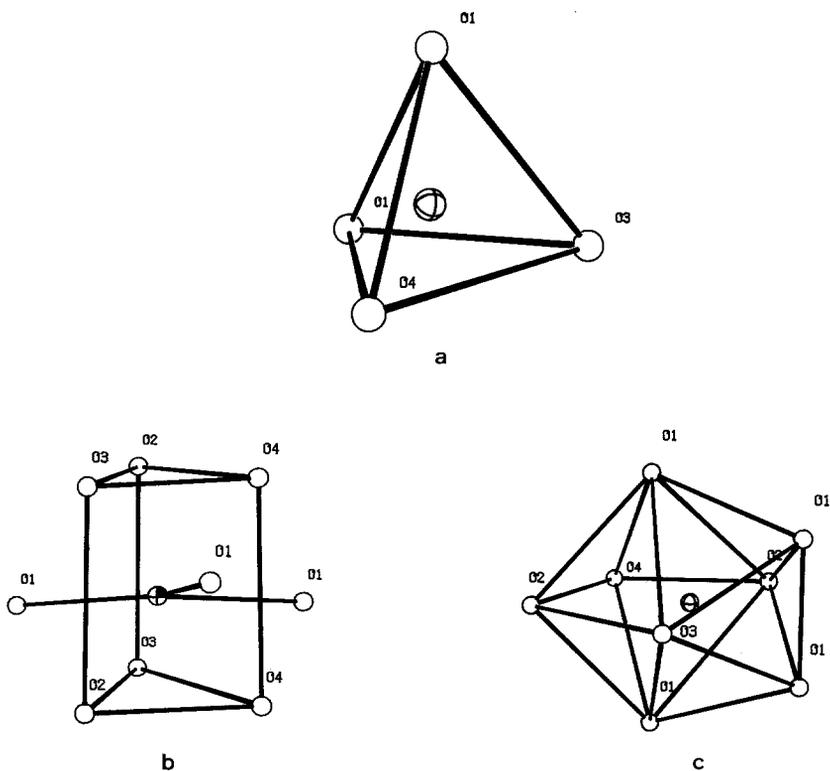
[[hkl] und $(h0l)$ alle vorhanden, $(0kl)$ mit $k + l = 2n$ und $(hk0)$ mit $h = 2n$]. Die Auslöschungen führen zu den charakteristischen Raumgruppen $D_{2h}^{16}\text{-Pnma}$ und $C_{2v}^9\text{-Pn}2_1a$. Während der Strukturverfeinerung konnte die niedersymmetrische Raumgruppe ausgeschlossen werden. Mit 1084 symmetrieunabhängigen Reflexen (MoK-Strahlung) wurden mit direkten Methoden [7] die Positionen der schweren Elemente bestimmt. Mit Hilfe von *Fouriersynthesen* konnten die geringer streuenden O^{2-} -Teilchen in Verbindung mit der Verfeinerung der Atomparameter festgelegt werden. Die Zuordnung von Be^{2+} erfolgte durch Berechnungen des *Coulombanteils* der Gitterenergie nach *Hoppe* [8, 9], worauf in der Diskussion näher eingegangen wird. Die verfeinerten Parameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Mit 715 symmetrieunabhängigen Reflexen, für die $F_0 > 6\sigma F_0$

Tabelle 1. Atomparameter für $\text{SrBeLa}_2\text{O}_5$ mit Standardabweichungen in Klammern. In der Raumgruppe $D_{2h}^{16}\text{-Pnma}$ besetzen die Atome folgende Punktlagen

	Lage	x	y	z	$B[\text{Å}^2]$
La_I	(4c)	0.9747 (2)	0.25	0.5971 (3)	0.14 (3)
Sr/La_{II}	(8d)	0.8273 (2)	0.0231 (3)	0.0795 (3)	0.21 (3)
Be	(4c)	0.097 (8)	0.25	0.191 (12)	1.39 (1.07)
O_I	(8d)	0.433 (2)	0.931 (3)	0.810 (3)	0.54 (29)
O_{II}	(4c)	0.222 (5)	0.25	0.663 (7)	1.65 (65)
O_{III}	(4c)	0.271 (4)	0.25	0.135 (5)	0.77 (46)
O_{IV}	(4c)	0.504 (3)	0.25	0.521 (5)	0.45 (41)

Tabelle 2. Interatomare Abstände [Å] für SrBeLa₂O₅ mit Standardabweichungen in Klammern

La _I —O _{II}	2.45 (5)	La _{II} /Sr—O _{III}	2.65 (2)
La _I —O _I	2.47 (2) (2 ×)	La _{II} /Sr—O _I	2.66 (2)
La _I —O _I	2.50 (2) (2 ×)	La _{II} /Sr—O _{II}	2.70 (3)
La _I —O _{III}	2.52 (4)	La _{II} /Sr—O _I	2.82 (2)
La _I —O _{IV}	2.57 (3)	La _{II} /Sr—O _I	2.88 (2)
La _I —O _{II}	2.94 (5)	Be _I —O _I	1.58 (5) (2 ×)
La _{II} /Sr—O _{IV}	2.49 (2)	Be _I —O _{IV}	1.68 (8)
La _{II} /Sr—O _{II}	2.54 (3)	Be _I —O _{III}	1.73 (9)
La _{II} /Sr—O _{III}	2.60 (3)		
La _{II} /Sr—O _{IV}	2.63 (2)		

Abb. 1. Einzelpolyeder von O²⁻ um die Metallionen in SrBeLa₂O₅. a Tetraeder um Be. b Trigonaies Prisma um Sr/La_{II}. c Unregelmäßiges Polyeder um La_I

gilt, ergibt sich bei isotroper Verfeinerung der Temperaturfaktoren ohne weitere Korrekturen ein Gütefaktor von $R = 0.083$. Jede Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten $\text{SrBeLa}_2\text{O}_5$, Einzelheiten von Tabelle 1, wie eine statistisch mit Sr^{2+} und La^{3+} besetzte Punktlage und die Parameterbestimmung der Be^{2+} -Positionen, werden in der Diskussion erörtert. Tabelle 2 stellt die wichtigsten Metall—Sauerstoff-Abstände zusammen.

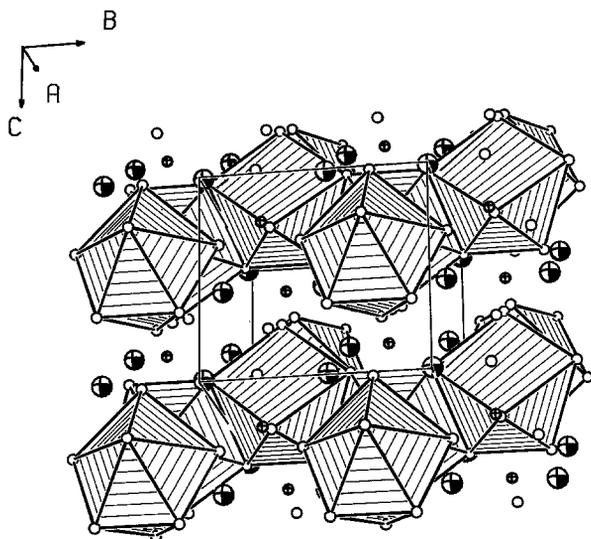


Abb. 2. Perspektivische Wiedergabe der Verknüpfung der unregelmäßigen O^{2-} -Polyeder um La_1 in $\text{SrBeLa}_2\text{O}_5$. Große Kugeln mit Segment = $\text{Sr}/\text{La}_{\text{II}}$, große Kugeln mit Kreuz = La_1 , kleine Kugeln mit Kreuz = Be

Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{SrBeLa}_2\text{O}_5$

Diskussion

Die durchgeführte Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergibt für die neue Verbindung $\text{SrBeLa}_2\text{O}_5$ einen eigenständigen Strukturtyp, der zunächst beschrieben werden soll. Jede der Metallpunktlagen der Tabelle 1 beschreibt im Kristallgitter Positionen mit charakteristischer Koordination. In Abb. 1 sind die drei Umgebungen der Metallionen durch Sauerstoff wiedergegeben. Abbildung 1a zeigt für Be^{2+} eine tetraedrische Koordination mit Abständen zwischen 1.58 und 1.73 Å. Die mit Sr^{2+} und La^{3+} gemeinsam besetzte Position ($\text{Sr}/\text{La}_{\text{II}}$) besitzt eine 6 + 3-Koordination in Form eines trigonalen Prismas mit drei ergänzenden O^{2-} -

dination in Form eines trigonalen Prismas mit drei ergänzenden O²⁻-Nachbarn über den Rechteckprismenflächen. Kompliziert ist die in 1c abgebildete Umgebung von La_I. Die acht eingezeichneten Sauerstoffnachbarn bilden kein regelmäßiges Polyeder und einer der O²⁻-Partner ist mit 2.94 Å relativ weit von La_I entfernt, so daß er nur bedingt zur Koordinationssphäre hinzugezählt werden kann. Da die Verknüpfung

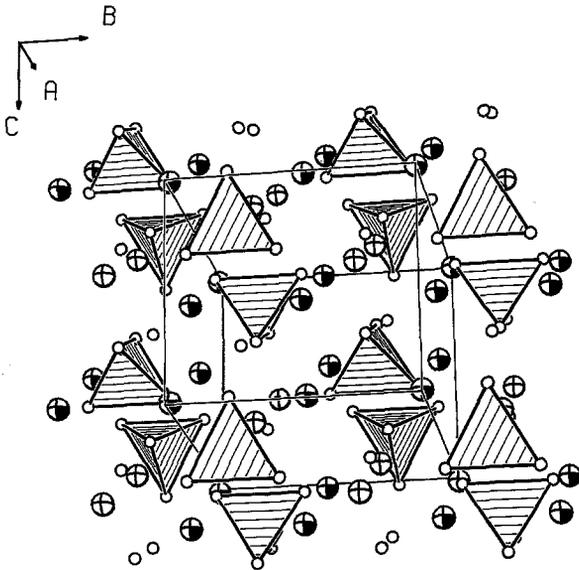


Abb. 3. Perspektivische Wiedergabe der BeO₄-Tetraeder in SrBeLa₂O₅ (schraffiert). Große Kugeln mit Segment = Sr/La_{II}, große Kugeln mit Kreuz = La_I. Die Umrisse einer Elementarzelle sind eingezeichnet

dieser unregelmäßigen Polyeder übersichtlicher wird, wenn der entfernte achte O²⁻-Nachbar nicht mitgezeichnet wird, wurde in Abb. 2 bewußt auf seine Wiedergabe verzichtet. Abbildung 2 zeigt die Verknüpfung dieser La_IO/-Polyeder längs [010] über gemeinsame Kanten, wodurch eindimensionale Ketten gebildet werden. Zwischen den Ketten sind die Lagen von Sr²⁺ und Be²⁺ eingezeichnet.

Abbildung 3 gibt die tetraedrisch koordinierten Be²⁺-Positionen wieder. Deutlich ist zu erkennen, daß die BeO₄-Tetraeder isoliert voneinander auftreten. Die Superposition von Abb. 2 mit Abb. 3 ergibt die räumliche Vernetzung der unregelmäßigen Polyeder (La_I/O) mit den tetraedrisch koordinierten Be²⁺-Ionen. Diese Verknüpfung ist in Abb. 4 in schraffierter Form dargestellt. Zusätzlich wurde jedoch die prismatische Um-

gebung von Sr, $\text{La}_{\text{II}}/\text{O}$ in dieser Zeichnung aufgenommen. Man erkennt, daß die trigonalen Sr, $\text{La}_{\text{II}}\text{O}$ -Prismen in Richtung $[010]$ über Dreiecksflächen in der a/c -Ebene über die Prismenlängskanten untereinander vernetzt sind. Die Kristallstruktur kann bezogen auf diese Baueinheiten als deformiertes *Kagomé*-Netz aufgefaßt werden. Das Sr, $\text{La}_{\text{II}}/\text{O}$ -Gerüst bil-

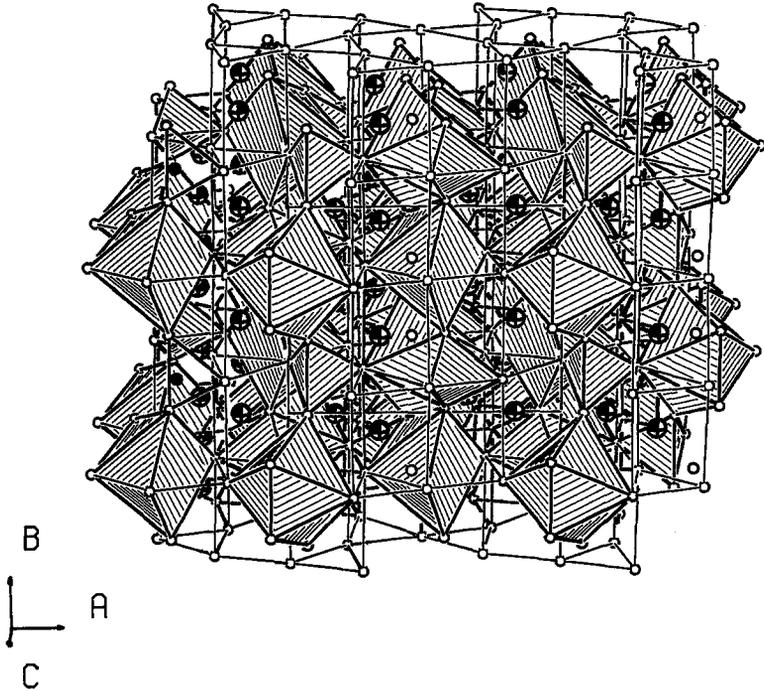


Abb. 4. Perspektivische Wiedergabe der Verknüpfung der $\text{La}_{\text{II}}/\text{O}$ -Polyeder mit Be/O_4 -Tetraedern (schräffiert) sowie der Prismen um die statistisch besetzte Punktlage Sr/ La_{II} (große Kugeln mit schwarzem Segment)

det eine Tunnelstruktur aus, in die die in Abb. 2 und Abb. 3 wiedergegebenen Polyeder eingelagert sind. Die Tunnel werden aus den Sauerstoffen $\text{O}_{\text{II}}-\text{O}_{\text{IV}}$ aufgebaut, während O_{I} im Tunnelinneren zu finden ist. Betrachtet man Abb. 1, so ist anhand der Einzelpolyeder zu erkennen, daß das BeO_4 -Tetraeder an zwei Punkten (O_{III} und O_{IV}) mit der Tunnelwand verknüpft ist. Das unregelmäßige Polyeder um die La_{I} -Position besteht aus $7 + 1 \text{ O}^{2-}$ -Nachbarn, sofern der relativ lange $\text{La}_{\text{I}}-\text{O}_{\text{II}}$ -Abstand von 2.9 \AA in die Betrachtung einbezogen wird. Vier dieser Nachbarn [$\text{O}_{\text{II}} (2 \times), \text{O}_{\text{III}}, \text{O}_{\text{IV}}$] sind Partner der Tunnelwand, vier Punkte des Po-

lyeders liegen im Inneren der Tunnel. Somit kann festgestellt werden, daß zwischen SrBeLa₂O₅ und den in der Einleitung genannten Oxometallaten BaMLn₂O₅ und Be₂La₂O₅ keine kristallchemische Verwandtschaft besteht.

Interessant an vorliegender Kristallstruktur ist die statistische Besetzung einer Punktlage mit Sr²⁺ und La³⁺. Dies ist röntgenographisch eindeutig anhand des Reflexprofils berechneter und beobachteter Werte sowie an den Temperaturfaktoren nachweisbar [10]. Berechnungen des *Coulombanteils* der Gitterenergie [8, 9] bestätigen diese Beobachtung. So ist der *Coulombanteil* zur Gitterenergie von SrBeLa₂O₅ für die experimentell bestimmte Atomverteilung größer als bei einer denkbaren geordneten Metallverteilung (La³⁺ auf 8 d und Sr²⁺ auf 4 c) bzw. einer total statistischen Verteilung von La³⁺ und Sr²⁺ auf die Metallpunktlagen. Noch empfindlicher reagieren die MAPLE-Werte (partieller Betrag einer Punktlage zum Gesamt-*Coulombanteil*) der O²⁻-Ionen auf ihre unmittelbare Metallumgebung. Für das experimentell gefundene Modell sind die MAPLE-Werte besonders ausgewogen.

Zur Bestimmung der Berylliumpositionen wurden nach Festlegung der Parameter für Sr²⁺, La³⁺ und O²⁻ mit Hilfe eines Programms zum Auffinden von Hohlräumen, VOIDS [11], Abstands- und anschließend MAPLE-Berechnungen durchgeführt. Von sieben Hohlräumen mit diskutablen Be—O-Abständen verblieb nach Berechnungen der *Coulombenergie* nur einer, der schließlich mit in die Parameterverfeinerung einbezogen wurde. Auf diese Weise konnten die Koordinaten und der Temperaturfaktor von Be²⁺ bestimmt werden.

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

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage PDP 10 der Universität mit dem Programmpaket SHELX 76 [12] und einem modifizierten ORTEP-Programm [13, 14] durchgeführt.

Literatur

- [1] Michel C, Raveau B (1982) J Solid State Chem 43: 73
- [2] Schiffler St, Müller-Buschbaum Hk (1986) Z Anorg Allg Chem 540, 541: 243
- [3] Schiffler St, Müller-Buschbaum Hk (1986) Monatsh Chem 117: 465
- [4] Schiffler St, Müller-Buschbaum Hk (1986) Z Anorg Allg Chem 532: 10
- [5] Schiffler St, Müller-Buschbaum Hk (1985) Z Anorg Allg Chem 523: 63
- [6] Harris LA, Yakel HL (1968) Acta Cryst B24: 672
- [7] Gilmore CJ (1983) MITHRIL: a computer program for the automatic solution of crystal structures from X-ray data, version 1.0, October 1983, Glasgow

- [8] *Hoppe R* (1966) *Angew Chem* 78: 52
- [9] *Hoppe R* (1970) *Adv Fluorine Chem* 6: 387
- [10] *Schröder F* (1987) geplante Dissertation, Kiel
- [11] *Ruban G* (1985) RUST: Programm zur Berechnung von Koordinationspolyedern, Version 1.3. 1985, Berlin; Programmteil VOID modifiziert von *Habenreich U, Keller H-L*, Kiel 1986
- [12] *Sheldrick G* (1976) SHELX-program for crystal structure determination, version 1.1. 1976, Cambridge
- [13] *Johnson CK* (1965) Report ORNL-3794. Oak Ridge Natl Lab, Tennessee
- [14] *Plötz K-B* (1982) Dissertation, Kiel