

Synthese und Kristallstruktur von $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ und $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.18}\text{Al}_{0.82}\text{O}_5\text{Cl}_2$

Wolfgang Leib und Hanskarl Müller-Buschbaum*

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

(Eingegangen 20. Februar 1987. Angenommen 17. März 1987)

Synthesis and Crystal Structure of $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ and $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.18}\text{Al}_{0.82}\text{O}_5\text{Cl}_2$

Solid state reactions, by using a flux, lead to the new compounds $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (A) and $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.18}\text{Al}_{0.82}\text{O}_5\text{Cl}_2$ (B). By means of single crystal X-Ray determinations a monoclinic symmetry (space group $C_2^2-P2_1$, (A): $a = 9.569(2) \text{ \AA}$; (B): $a = 9.550(2) \text{ \AA}$, $Z = 4$) was found. Both compounds are not isotypic to $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ but crystallize like $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$.

(Keywords: Strontium; Gallium; Iron; Oxohalogeno; Crystal structure)

Einleitung

Die Oxohalogenoferrate $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ [1], $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ und $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ [2] zeigen trotz gleicher Bruttoformel ein völlig verschiedenes kristallchemisches Verhalten. Bezieht man $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ [3] in die Betrachtungen ein, so ist zu erkennen, daß der unterschiedliche Aufbau zwischen den Strontium- und Bariumoxoferraten nicht vom Erdalkalimetall hervorgerufen wird. $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ gehört überraschenderweise zum $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ -Typ. Die bisherigen Untersuchungen lassen erkennen, daß auch die dreiwertigen Metallionen bzw. deren Kombination mit den Erdalkalimetallen einen Einfluß darauf haben, ob Fe^{3+} bzw. Al^{3+} oktaedrisch oder tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert wird.

Da Ga^{3+} in Oxometallaten eine ausgeprägte Tendenz zur tetraedrischen Koordination besitzt, wurden jetzt auch Einkristalle von $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ präpariert und mit Röntgenbeugungsmethoden untersucht. Hierüber wird berichtet. Ferner ist es interessant, zwischen den grundverschiedenen Strukturtypen von $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ und $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ durch partiellen Ersatz von Fe^{3+} gegen Al^{3+} die Mischkristallbildung zu untersuchen. Die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen an Einkristallen

von $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.18}\text{Al}_{0.82}\text{O}_5\text{Cl}_2$ zeigen, daß bereits kleine Anteile an Al^{3+} über die Existenz des $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ -Typs entscheiden.

Experimentelles und Ergebnisse

Alle bisher dargestellten Verbindungen der allgemeinen Formel $A_3^{2+}M_2^{3+}\text{O}_5X_2$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}$; $M = \text{Fe}, \text{Al}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$) wurden nur dann einkristallin erhalten, wenn SrCl_2 als reaktionsförderndes Schmelzmittel zugesetzt wurde. Die Versuche zeigen, daß die Oxohalogenoaluminat zur Ausbildung guter Einkristalle mehr Schmelzmittel benötigen als die entsprechenden Oxohalogenoferrate. Der Bedarf an Schmelzmittel steigt erneut, wenn Einkristalle von $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ dargestellt werden sollen. So bilden sich innerhalb von 3 Tagen allein beim Erhitzen von SrCl_2 und Ga_2O_3 an Luft (900°C) farblose und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle von $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$. Zur Verbesserung der Reaktionszeiten kann dem Reaktionsansatz 10% SrBr_2 zugegeben werden. SrBr_2 geht mit Luftsauerstoff rascher in reaktionsfähiges SrO über als das Schmelzmittel SrCl_2 , d. h. die Reaktionszeiten verkürzen sich etwa um ein Drittel. Mischkristalle der Zusammensetzung $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5\text{Cl}_2$ entstehen durch Erhitzen von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, reaktivem Fe_2O_3 (aus Oxalat bei 350°C erhalten) und SrCl_2 an Luft. Bei einer Reaktionstemperatur von 900°C bilden sich innerhalb von 2–3 Tagen bis zu 1 mm große gelbe bis orangefarbene Einkristalle.

Von den erhaltenen Verbindungen wurden analytische Untersuchungen mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenz (Elektronenmikroskop JEOL T200, EDX-System PGT-III) durchgeführt. Die systematisch beobachtbaren Reflexe $[(hkl)$ und $(0kl)$ alle vorhanden, $(h00)$ mit $h = 2n$] führen zur charakteristischen Raumgruppe $T^4\text{---}P2_13$. Da (A) und (B) wie $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ kubisch kristallisieren, wurde zunächst ein isotyper Aufbau vorausgesetzt. Verfeinerungen der Parameter ergaben aber eine völlig unbefriedigende Übereinstimmung der berechneten Strukturparameter mit den beobachteten Werten. Durch sorgfältige Messungen symmetrieäquivalenter Reflexe bestätigte sich der Verdacht, daß (A) und (B) trotz kubischer Metrik eine niedrigere Symmetrie besitzen. Die Analyse des Reflexmusters führte schließlich zu monokliner Symmetrie. Die endgültige Verfeinerung der Atomlagen wurde in der Raumgruppe $C_2^2\text{---}P2_1$ durchgeführt.

Hierbei verbessern sich die Gütefaktoren gegenüber der ursprünglichen kubischen Messung von $R_w > 0.32$ auf $R_w(\text{A}) = 0.09$ und $R_w(\text{B}) = 0.12^*$.

* $R_w = \sqrt{\frac{\sum_i W_i (|F_{0i}| - |F_{ci}|)^2 / \sum_i W_i |F_{0i}|^2}{\sum_i W_i (|F_{0i}| - |F_{ci}|)^2}}$
 mit $W = WG - \sigma^2 F_0$
 $WG(\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_5\text{Cl}_2) = 6.0511$
 $WG(\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.18}\text{Al}_{0.82}\text{O}_5\text{Cl}_2) = 10.3574$

Es sei betont, daß die zur Messung verwendeten Einkristalle rundgeschliffen wurden, so daß wegen der geringen Kristallgröße (0.05 mm) keine Absorptionskorrektur durchgeführt wurde. Für die Verfeinerung der Parameter dienten (A): 1982 und (B): 2632 symmetrieunabhängige Reflexe (MoK α -Strahlung). Die anomale Dispersion wurde korrigiert. Die endgültigen Werte sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Jede Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten von (A) und (B). Die interatomaren Abstände geben die Tabellen 3 und 4 wieder. Alle berechneten (F_c) Daten und beobachteten Werte (F_0) sind an anderen Stelle [4] publiziert.

Diskussion

Für die Diskussion der bisher dargestellten und untersuchten Verbindungen $A_3^{2+}M_2^{3+}O_5X_2$ seien zunächst einige kristallchemische Eigenschaften dieser Stoffgruppe zusammengefaßt: $Sr_3Fe_2O_5Cl_2$ besitzt einen Aufbau, der im wesentlichen der $Sr_3Ti_2O_7$ -Struktur [5] entspricht. Aus diesem Grunde ist Fe^{3+} von $5O^{2-}$ und $1Cl^-$ oktaedrisch koordiniert. Wie in $Sr_3Ti_2O_7$ sind diese Oktaeder zu Doppeloktaederschichten verknüpft. Cl^- ist jeweils Oktaederspitze in Transstellung zum verknüpfenden Sauerstoff innerhalb der Oktaederdoppelschicht. Da Sr^{2+} in diese Oktaederdoppelschichten eingelagert ist, hat es, wie in den kubischen Perowskiten, eine Koordinationssphäre von $12O^{2-}$. Daneben gibt es eine weitere Sr^{2+} -Position mit einer prismatischen Umgebung, die durch drei weiter entfernte Nachbarn ergänzt wird. Letzteres Polyeder mit der Koordinationszahl = 9 besteht aus $5Cl^-$ und $4O^{2-}$. Der Wechsel des Erdalkalielements ergibt einen neuen Strukturtyp ($Ba_3Fe_2O_5Cl_2$) mit ausschließlich tetraedrisch koordiniertem dreiwertigen Eisen und Ba^{2+} in einem untypischen deformierten Polyeder aus $4Cl^-$ und $5O^{2-}$. Wie in der Einleitung erwähnt, ist $Sr_3Al_2O_5Cl_2$ unerwartet mit $Ba_3Fe_2O_5Cl_2$ isotyp, obwohl hier nicht die großen Bariumionen vorliegen, sondern Fe^{3+} gegen Al^{3+} ersetzt wurde.

Bereits bei der Synthese von $Sr_3Ga_2O_5Cl_2$ (A) war erwartet worden, daß die Ga^{3+} -Ionen die tetraedrische Koordination bevorzugen. Voranstehende Strukturuntersuchung bestätigt, daß (A) bezüglich seiner Kristallchemie dem $Ba_3Fe_2O_5Cl_2$ -Typ entspricht. Obwohl der Aufbau dieser Stoffklasse bereits beschrieben wurde, sei hier in Ergänzung zu den früher publizierten Daten [2, 3] in Abb. 1 eine neue Perspektive dieses Bautyps wiedergegeben. Man erkennt die schraffierten GaO_4 -Tetraeder und deren Eckenverknüpfung untereinander. Es entstehen aus 8 GaO_4 -Tetraedern Ringe, die jedoch nicht geschlossen sind, sondern längs [100] eine eindimensionale Spirale ausbilden. Diese großvolumigen geschraubten GaO_4 -Tetraederketten sind über Ecken untereinander quervernetzt. Wie

Tabelle 1. *Parameter für Sr₃Ga₂O₅Cl₂ mit Standardabweichungen in Klammern. Raumgruppe C₂—P2₁*

	PUNKTLAGE	X	Y	Z	B[Å ²]
Sr1	(2a)	0.4165(7)	0.0640(7)	0.9917(7)	0.97(12)
Sr2	(2a)	0.0815(7)	0.0018(6)	0.4912(7)	0.87(12)
Sr3	(2a)	0.2734(5)	0.4471(4)	0.7332(6)	0.41(9)
Sr4	(2a)	0.2277(5)	0.6141(7)	0.2339(6)	0.37(10)
Sr5	(2a)	0.9937(8)	0.2620(8)	0.1659(9)	0.83(14)
Sr6	(2a)	0.5069(8)	0.8003(8)	0.6671(9)	1.12(14)
Ga1	(2a)	0.1042(7)	0.1228(9)	0.8535(8)	0.37(12)
Ga2	(2a)	0.3972(7)	0.9391(9)	0.3535(7)	0.34(12)
Ga3	(2a)	0.5942(7)	0.6363(9)	0.3446(7)	0.31(12)
Ga4	(2a)	0.9050(8)	0.4239(9)	0.8450(8)	0.24(12)
C11	(2a)	0.2823(22)	0.3642(23)	0.0497(24)	2.10(42)
C12	(2a)	0.2156(21)	0.6959(21)	0.5501(22)	2.34(38)
C13	(2a)	0.8272(18)	0.8109(20)	0.5619(21)	1.86(34)
C14	(2a)	0.6729(19)	0.2503(20)	0.0662(21)	1.85(33)
O1	(2a)	0.0060(45)	0.0044(46)	0.7527(45)	1.01(68)
O2	(2a)	0.4904(40)	0.0639(42)	0.2530(41)	0.36(61)
O3	(2a)	0.4755(40)	0.5414(39)	0.2262(42)	0.30(62)
O4	(2a)	0.0282(38)	0.5220(38)	0.7266(40)	0.86(60)
O5	(2a)	0.8359(54)	0.5469(52)	0.9731(57)	2.03(81)
O6	(2a)	0.3444(47)	0.0193(44)	0.5232(49)	1.32(71)
O7	(2a)	0.2650(38)	0.1939(37)	0.7795(38)	0.94(59)
O8	(2a)	0.2340(48)	0.8737(43)	0.2725(50)	1.53(72)
O9	(2a)	0.9649(43)	0.2601(47)	0.9091(48)	1.27(68)
O10	(2a)	0.5327(36)	0.7989(38)	0.4157(40)	0.57(56)

Tabelle 2. *Parameter für Sr₃Fe_{1.18}Al_{0.82}O₅Cl₂ mit Standardabweichungen in Klammern. Raumgruppe C₂—P2₁*

	PUNKTLAGE	X	Y	Z	B[Å ²]
Sr1	(2a)	0.4155(6)	0.0634(6)	0.0003(6)	0.99(10)
Sr2	(2a)	0.0876(6)	0.0013(6)	0.4992(6)	0.89(11)
Sr3	(2a)	0.2668(5)	0.4531(5)	0.7341(5)	0.36(8)
Sr4	(2a)	0.2310(5)	0.6268(5)	0.2344(4)	0.51(9)
Sr5	(2a)	0.0001(5)	0.2600(5)	0.1644(4)	0.92(12)
Sr6	(2a)	0.5105(8)	0.8028(8)	0.6619(7)	0.71(2)
Al/Fe1	(2a)	0.1022(7)	0.1345(6)	0.8533(7)	0.25(2)
Al/Fe2	(2a)	0.3954(7)	0.9477(7)	0.3488(7)	0.31(7)
Al/Fe3	(2a)	0.5945(6)	0.6430(6)	0.3424(7)	0.37(12)
Al/Fe4	(2a)	0.8976(8)	0.4230(7)	0.8387(8)	0.34(1)
C11	(2a)	0.2867(23)	0.3665(22)	0.0604(23)	1.94(38)
C12	(2a)	0.2116(20)	0.7104(20)	0.5490(23)	1.82(34)
C13	(2a)	0.8258(20)	0.8261(22)	0.5591(21)	1.76(36)
C14	(2a)	0.6756(23)	0.2533(21)	0.0627(24)	1.68(33)
O1	(2a)	0.0026(50)	0.0076(45)	0.7417(48)	2.12(52)
O2	(2a)	0.4970(61)	0.0671(61)	0.2543(63)	1.24(56)
O3	(2a)	0.4760(52)	0.5532(62)	0.2387(60)	0.94(58)
O4	(2a)	0.0147(36)	0.5347(35)	0.7235(37)	1.54(67)
O5	(2a)	0.1514(44)	0.0407(41)	0.0235(41)	1.79(78)
O6	(2a)	0.3485(53)	0.0245(54)	0.5153(55)	0.85(37)
O7	(2a)	0.2571(38)	0.1955(40)	0.7703(39)	1.29(46)
O8	(2a)	0.2350(37)	0.8831(38)	0.2722(40)	1.44(57)
O9	(2a)	0.0001(45)	0.2762(50)	0.9099(33)	0.64(54)
O10	(2a)	0.5299(45)	0.8017(42)	0.3952(43)	2.13(72)

Tabelle 3. *Interatomare Abstände [\AA] für $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ mit Standardabweichungen in Klammern*

SR1 - 03 : 2.336(40)	SR4 - 03 : 2.472(39)
SR1 - 05 : 2.445(52)	SR4 - 01 : 2.474(44)
SR1 - 02 : 2.598(40)	SR4 - 08 : 2.512(42)
SR1 - 07 : 2.788(37)	SR4 - 09 : 2.687(44)
SR1 - CL4 : 3.115(20)	SR4 - CL1 : 3.016(23)
SR1 - CL4 : 3.170(20)	SR4 - CL2 : 3.128(22)
SR1 - CL1 : 3.196(23)	SR4 - CL4 : 3.294(21)
SR1 - CL1 : 3.480(23)	SR4 - CL3 : 3.538(20)
SR1 - 08 : 3.686(47)	SR4 - 010 : 3.829(36)
SR2 - 04 : 2.342(39)	SR3 - 04 : 2.445(37)
SR2 - 06 : 2.540(45)	SR3 - 07 : 2.464(35)
SR2 - 01 : 2.605(44)	SR3 - 02 : 2.534(39)
SR2 - 08 : 2.831(47)	SR3 - 010 : 2.742(37)
SR2 - CL3 : 3.117(20)	SR3 - CL2 : 3.006(21)
SR2 - CL3 : 3.125(20)	SR3 - CL1 : 3.132(24)
SR2 - CL2 : 3.245(22)	SR3 - CL3 : 3.253(21)
SR2 - 07 : 3.751(37)	SR3 - 09 : 3.834(43)
SR5 - 01 : 2.389(45)	SR6 - 02 : 2.446(41)
SR5 - 09 : 2.473(46)	SR6 - 010 : 2.419(39)
SR5 - 04 : 2.525(37)	SR6 - 03 : 2.528(39)
SR5 - 05 : 2.944(52)	SR6 - 06 : 2.950(45)
SR5 - CL1 : 3.134(23)	SR6 - CL4 : 3.115(21)
SR5 - CL3 : 3.153(21)	SR6 - CL2 : 3.166(22)
SR5 - CL4 : 3.216(20)	SR6 - CL3 : 3.227(20)
SR5 - CL2 : 3.434(22)	SR6 - CL1 : 3.433(24)
SR5 - 05 : 3.622(52)	SR6 - 06 : 3.546(45)
GA1 - 01 : 1.759(44)	GA4 - 09 : 1.778(45)
GA1 - 07 : 1.825(37)	GA4 - 08 : 1.807(47)
GA1 - 05 : 1.900(54)	GA4 - 05 : 1.824(53)
GA1 - 09 : 1.946(44)	GA4 - 04 : 1.885(38)
GA2 - 02 : 1.774(40)	GA3 - 06 : 1.789(45)
GA2 - 08 : 1.852(46)	GA3 - 010 : 1.797(38)
GA2 - 06 : 1.866(46)	GA3 - 03 : 1.844(39)
GA2 - 010 : 1.958(37)	GA3 - 07 : 1.878(37)

Tabelle 4. *Interatomare Abstände [\AA] für $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1,18}\text{Al}_{0,82}\text{O}_5\text{Cl}_2$ mit Standardabweichungen in Klammern*

SR1 - 03 : 2.509(56)	SR4 - 03 : 2.443(51)
SR1 - 05 : 2.541(42)	SR4 - 08 : 2.475(37)
SR1 - 02 : 2.548(60)	SR4 - 01 : 2.514(47)
SR1 - 07 : 2.950(38)	SR4 - 09 : 2.967(42)
SR1 - CL4 : 3.133(22)	SR4 - CL1 : 3.037(22)
SR1 - CL4 : 3.145(21)	SR4 - CL2 : 3.115(22)
SR1 - CL1 : 3.197(22)	SR4 - CL4 : 3.211(23)
SR1 - CL1 : 3.459(22)	SR4 - CL3 : 3.525(21)
SR1 - 08 : 3.561(38)	SR4 - 010 : 3.647(42)
SR2 - 04 : 2.362(36)	SR5 - 04 : 2.407(34)
SR2 - 01 : 2.455(47)	SR5 - 09 : 2.436(32)
SR2 - 06 : 2.506(51)	SR5 - 01 : 2.529(44)
SR2 - 08 : 2.820(38)	SR5 - 05 : 2.879(40)
SR2 - CL2 : 3.058(22)	SR5 - CL1 : 3.084(22)
SR2 - CL3 : 3.063(22)	SR5 - CL3 : 3.184(20)
SR2 - CL3 : 3.258(9)	SR5 - CL4 : 3.248(23)
SR2 - CL2 : 3.516(21)	SR5 - CL2 : 3.435(21)
SR2 - 07 : 3.572(38)	SR5 - 05 : 3.535(40)
SR3 - 07 : 2.486(38)	SR6 - 02 : 2.390(59)
SR3 - 02 : 2.507(59)	SR6 - 010 : 2.554(42)
SR3 - 04 : 2.533(34)	SR6 - 03 : 2.576(59)
SR3 - 010 : 2.718(42)	SR6 - 06 : 2.973(52)
SR3 - CL2 : 3.072(23)	SR6 - CL3 : 3.175(21)
SR3 - CL3 : 3.177(21)	SR6 - CL2 : 3.177(21)
SR3 - CL1 : 3.230(23)	SR6 - CL4 : 3.209(24)
SR3 - 09 : 3.487(42)	SR6 - CL1 : 3.334(23)
SR3 - CL4 : 3.505(21)	SR6 - 06 : 3.427(52)
AL/FE1 - 09 : 1.754(46)	AL/FE2 - 02 : 1.748(59)
AL/FE1 - 07 : 1.776(37)	AL/FE2 - 08 : 1.806(37)
AL/FE1 - 01 : 1.874(46)	AL/FE2 - 06 : 1.808(53)
AL/FE1 - 05 : 1.915(40)	AL/FE2 - 010 : 1.948(42)
AL/FE3 - 010 : 1.712(41)	AL/FE4 - 08 : 1.695(37)
AL/FE3 - 03 : 1.732(55)	AL/FE4 - 05 : 1.793(40)
AL/FE3 - 07 : 1.848(38)	AL/FE4 - 09 : 1.839(45)
AL/FE3 - 06 : 1.850(52)	AL/FE4 - 04 : 1.898(35)

Abb. 2 zeigt, sind in die großvolumigen Tunnel im GaO_4 -Tetraedergerüst Sr^{2+} - und Cl^- -Ionen eingelagert. Für Sr^{2+} ist dies normal und harmonisiert mit der negativen Tunnelosphäre der O^{2-} -Ionen. Cl^- aber trifft neben Sr^{2+} auf gleichgeladene Sauerstoffionen der Tunnelwände und ist somit nur an die Sr^{2+} -Ionen fixiert. Die ermittelten Abstände unterstützen die Auffassung, daß Cl^- -Ionen allein an Sr^{2+} geknüpft sind, wodurch allerdings eine recht einseitige Bindung an Kationen entsteht. Die im GaO_4 -Tetraedergerüst auch vorhandenen Ga^{3+} -Ionen sind mit 3.43 \AA viel weiter von Cl^-

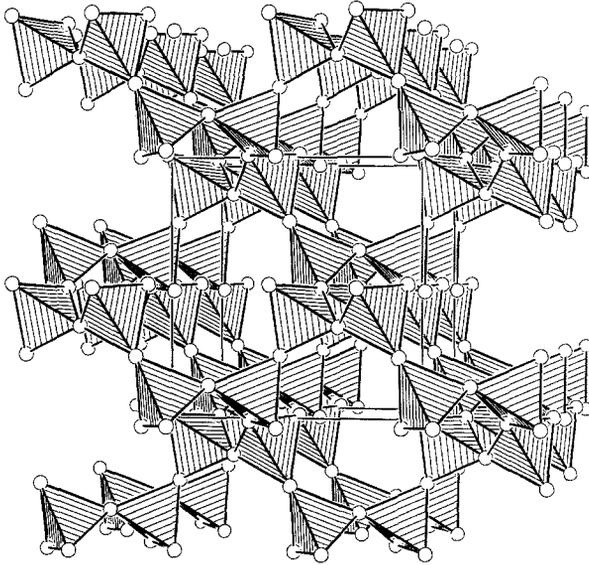


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Verknüpfung der GaO₄-Tetraeder (schraffiert) in Sr₃Ga₂O₅Cl₂ (die Abmessungen der Elementarzelle sind eingezeichnet)

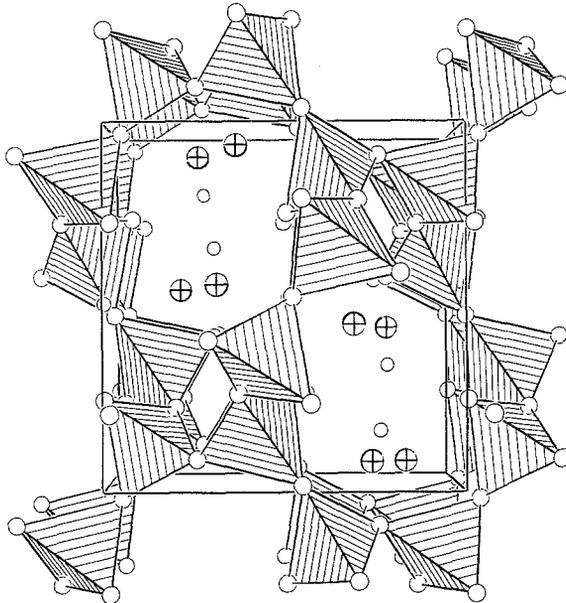


Abb. 2. Einlagerung von Cl⁻-Ionen (große Kugel mit Kreuz) und Sr²⁺-Ionen (kleine Kugel) in die Tunnel des GaO₄-Gerüsts der Verbindung Sr₃Ga₂O₅Cl₂ (die Abmessungen der Elementarzelle sind eingezeichnet)

entfernt als die O^{2-} -Nachbarn mit 2.98 Å. An diesen Parametern: Größe des eingelagerten Halogens und Abstände zur negativen Tunnelwand, liegt wahrscheinlich die Ursache für die bisher nicht gelungene Synthese von $Sr_3Al_2O_5Br_2$. Die noch größeren Br^- -Ionen finden innerhalb der Tunnel im $Al^{3+}O_4$ -Tetraedergerüst nicht mehr ausreichend Platz, um zu den gleichgeladenen O^{2-} -Ionen hinreichend große Abstände ausbilden zu können.

Die Substanz $Sr_3Fe_{1.18}Al_{0.82}O_5Cl_2$ (B) besitzt die gleiche Koordinationssphäre, wie dies anhand von Abb. 1 und 2 für $Sr_3Ga_2O_5Cl_2$ verdeutlicht wurde. In (B) sind jedoch die Tetraeder statistisch mit 0.59 Fe^{3+} und 0.41 Al^{3+} besetzt. Das wesentliche Ergebnis der Strukturuntersuchung von (B) ist die Beobachtung, daß trotz des relativ kleinen Anteils an Al^{3+} anstelle von Fe^{3+} der $Sr_3Fe_2O_5Cl_2$ -Typ nicht entsteht. Somit gibt es trotz aller Darstellungsversuche bisher nur eine Verbindung des $Sr_3Fe_2O_5Cl_2$ -Typs. Wie erwähnt, ist dieser eine Variante des bekannten $Sr_3Ti_2O_7$ -Typs. Da aber $Sr_3Ti_2O_7$ als Spezialfall des K_2NiF_4 -Typs aufgefaßt werden kann, ist erstaunlicherweise $Sr_3Fe_2O_5Cl_2$ eher mit Sr_2FeO_3F [6] verwandt als mit den formelgleichen Verbindungen $Sr_3Al_2O_5Cl_2$, $Sr_3Ga_2O_5Cl_2$ und $Sr_3Fe_{1.18}Al_{0.82}O_5Cl_2$.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage der Universität Kiel (PDP 10) mit dem Programmsystem SHELX-76 [7] durchgeführt. Die Abbildungen wurden mit einem modifizierten ORTEP-Programm [8, 9] erstellt.

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

Literatur

- [1] Leib W, Müller-Buschbaum Hk (1984) Z Anorg Allg Chem 518: 115
- [2] Leib W, Müller-Buschbaum Hk (1985) Z Anorg Allg Chem 521: 51
- [3] Leib W, Müller-Buschbaum Hk (1986) Rev Chim Miner
- [4] Leib W (1987) Dissertation Kiel
- [5] Rudlesden SN, Popper P (1958) Acta Cryst 11: 54
- [6] Galasso F, Darby W (1963) J Phys Chem 67: 1451
- [7] Sheldrick G (1976) SHELX-76 program for crystal structure determination. Cambridge
- [8] Johnson CK (1965) Report ORNL-3794. Oak Ridge, National Laboratory, Tennessee
- [9] Plötz KB (1982) Dissertation, Universität Kiel