

Ein neuer Strukturtyp mit flächenverknüpften BaO_6 -Oktaedern: $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$

Ingo Rüter und Hanskarl Müller-Buschbaum*

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

A New Structure Type with Face Connected BaO_6 -Octahedra: $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$

Summary. A compound $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ with a new structure-type was prepared by solid state reaction. It crystallizes with hexagonal symmetry, space group $C_{6v}^4 - P6_3mc$; $a = 11.5696$; $c = 6.9662 \text{ \AA}$; $z = 2$. $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ has a dominating Ba/O-framework with incorporated AlO_6 -octahedra and AlO_4 -tetrahedra. A main feature of the structure are face connected BaO_6 -octahedra. One of the point positions of the heavy atoms is occupied statistically by Ba^{2+} and Nd^{3+} .

Keywords. Barium; Neodymium; Aluminium; Oxide; Crystal structure.

Einleitung

In der älteren Literatur wird über Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Ba}_3\text{LnAl}_2\text{O}_{7.5}$ (mit $\text{Ln} = \text{Nd} - \text{Lu}, \text{Y}$) berichtet [1]. Diese wurden an mikrokristallinem Material untersucht und je nach Darstellungsbedingungen monokline bzw. orthorhombische Symmetrie gefunden. Die Strukturaufklärung der Substanz $\text{Ba}_6\text{Dy}_2\text{Al}_4\text{O}_{15} = 2 \times \text{Ba}_3\text{DyAl}_2\text{O}_{7.5}$ [2] zeigte kürzlich, daß offenbar eine dritte Form vorliegt, die trotz der Identität der Summenformel nicht zu den Varianten der Perowskite gehört. Bemerkenswert ist, daß der $\text{Ba}_6\text{Dy}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ -Typ bevorzugt von den kleinen Lanthanoidionen gebildet wird. Weiterführende Experimente mit den großvolumigen Ln^{3+} -Ionen ergaben soeben eine neue Verbindung, $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$, deren Aufbau zu einem bisher unbekanntem Strukturtyp führt. Dieser zeigt speziell für die Kristallchemie des Bariums ungewöhnliche Polyederverknüpfungen.

Experimenteller Teil und Strukturaufklärung

Zur Darstellung von Einkristallen der Verbindung $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ werden BaCO_3 :
 Nd_2O_3 : $\text{Al}_2\text{O}_3 = 6:1:2$ innig vermengt, zu Tabletten verpreßt und zunächst zum thermischen Abbau des Carbonatanteils 7 Tage auf 1250°C erhitzt. Das pulverisierte Material wird mit BaCl_2 als Schmelzmittel an Luft auf 1020°C erhitzt. Innerhalb weniger Tage sublimiert BaCl_2 aus dem Ansatz heraus. Dieser wird insgesamt zwei Monate bei der Temperatur von 1020°C gehalten. Aus dem feinkri-

Tabelle 1. Atomparameter für $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ mit Standardabweichungen in Klammern. In der Raumgruppe $C_{6v}^4 - P 6_3 mc$ sind folgende Punktlagen besetzt

| | Lage | x | y | z | $B [\text{Å}^2]$ |
|-------|--------|-------------|-------------|--------------|------------------|
| Ba 1 | (2 a) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.85 (2) |
| Ba 2 | (6 c) | 0.17156 (4) | 0.82844 (4) | 0.18163 (26) | 0.66 (1) |
| Ba 3 | (2 b) | 0.33333 (0) | 0.66667 (0) | 0.48613 (33) | 0.62 (2) |
| Ba/Nd | (6 c) | 0.47901 (3) | 0.52099 (3) | 0.85897 (26) | 0.36 (1) |
| Al 1 | (2 b) | 0.33333 (0) | 0.66667 (0) | 0.0344 (11) | 0.43 (8) |
| Al 2 | (6 c) | 0.1810 (2) | 0.8190 (2) | 0.6784 (8) | 0.43 (4) |
| O 1 | (12 d) | 0.6749 (8) | 0.0722 (7) | 0.0470 (10) | 0.84 (8) |
| O 2 | (6 c) | 0.2458 (4) | 0.7542 (4) | 0.8512 (16) | 0.65 (9) |
| O 3 | (6 c) | 0.4206 (5) | 0.5794 (5) | 0.1840 (16) | 0.69 (9) |
| O 4 | (6 c) | 0.9001 (6) | 0.0999 (6) | 0.2686 (17) | 1.07 (13) |

Anhang:

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Auslöschungsbedingungen: | $hkil, h\bar{h}0l$: keine vorhanden, $hh2\bar{h}l$: $l = 2n$ |
| Kristallgestalt: | $\approx 0.25 \times 0.25 \times 0.25$ mm |
| Gitterkonstanten [Å]: | $a = 11.5696$ (11), $c = 6.9662$ (15) |
| Zellvolumen [Å^3]: | 807.5 |
| Gütefaktor auf der Basis von 1087 symmetrieunabhängigen Reflexen (mit $F_0 > 6\sigma F_0$) bei | |
| isotroper Verfeinerung: | $R = 0.036$ |
| anisotroper Verfeinerung: | $R = 0.029$ |
| 2θ -Bereich: | $5 - 90^\circ$ |
| Meßmodus: | Background/peak/background-Methode, step scan, $\Omega/2\theta$ scan, variable step width |
| Time/step: | 0.5 - 2.0 s |

stallinen Material wachsen farblose sechseckige Säulen von 0.5 - 1 mm Länge und 0.2 - 0.3 mm Durchmesser. Mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) lassen sich Ba, Nd und Al nebeneinander bestimmen.

Mit Weissenberg-, Precessionaufnahmen und Vierkreisdiffraktometermessungen (Philips PW 1100) wurden die kristallographischen Daten bestimmt. Diese sind mit den Meßbedingungen im Anhang von Tabelle 1 zusammengestellt. Mit dem Programm MITHRIL [3] wurden in Verbindung mit Fourier- und Differenzfouriersynthesen die Atomlagen ermittelt und mit dem Programm SHELX-76 [4] verfeinert. Die endgültigen Werte sind in Tabelle 1 aufgeführt. Da die anisotropen Temperaturfaktoren ausgewogen sind, wird auf ihre Wiedergabe verzichtet. Mit den Atomlagen von Tabelle 1 berechnen sich die interatomaren Abstände, die in Tabelle 2 zusammengestellt sind. Eine Gegenüberstellung der 1087 symmetrieunabhängigen Reflexe (F_0) mit den berechneten Werten (F_c) erfolgt an anderer Stelle [5]. Von den charakteristischen Raumgruppen $D_{6h}^4 - P 6_3/mmc$, $D_{3h}^4 - P \bar{6} 2c$ und $C_{6v}^4 - P 6_3mc$ müssen die beiden höhersymmetrischen ausgeschlossen werden. Beide verlangen zum Beispiel Ba (1) und Al (1) in $1/3, 2/3, z$ auf speziellen z -Positionen, die diese auch bei der Wahl eines anderen Ursprungs längs $[001]$ nicht einnehmen.

Tabelle 2. Interatomare Abstände [\AA] für Ba₆Nd₂Al₄O₁₅ mit Standardabweichungen in Klammern

| | | | | |
|-------------|------------|-------|-------------|-----------------|
| Ba 1 – O 4 | 2.570 (10) | (3 ×) | Ba/Nd – O 3 | 2.352 (8) |
| Ba 1 – O 4 | 2.740 (10) | (3 ×) | Ba/Nd – O 1 | 2.367 (8) (2 ×) |
| Ba 1 – Ba 1 | 3.483 (1) | | Ba/Nd – O 2 | 2.546 (3) (2 ×) |
| O 4 – O 4 | 3.467 (15) | | Ba/Nd – O 3 | 2.549 (11) |
| Ba 2 – O 2 | 2.741 (10) | | Ba/Nd – O 1 | 2.719 (8) (2 ×) |
| Ba 2 – O 3 | 2.810 (4) | (2 ×) | Al 1 – O 3 | 2.035 (9) (2 ×) |
| Ba 2 – O 1 | 2.879 (10) | (2 ×) | Al 1 – O 3 | 2.036 (9) |
| Ba 2 – O 1 | 2.986 (7) | (2 ×) | Al 1 – O 2 | 2.169 (9) (3 ×) |
| Ba 2 – O 4 | 3.052 (5) | (2 ×) | Al 2 – O 4 | 1.742 (10) |
| Ba 2 – O 4 | 3.216 (11) | | Al 2 – O 1 | 1.762 (8) (2 ×) |
| Ba 3 – O 3 | 2.736 (10) | (3 ×) | Al 2 – O 2 | 1.771 (10) |
| Ba 3 – O 2 | 3.089 (10) | (3 ×) | | |
| Ba 3 – O 1 | 3.099 (10) | (6 ×) | | |

Beschreibung der Kristallstruktur mit Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt eine neue Kristallstruktur, die von einem Ba/O-Gerüst beherrscht wird. Innerhalb dieses Gerüsts ist die in Abb. 1 wiedergegebene Koordinationssphäre am interessantesten. Durch Schraffur sind BaO₆-Oktaeder hervorgehoben, die wiederum mit offen gezeichneten BaO₆-Oktaedern verknüpfen. Das auffallende an dieser Verknüpfung sind die gemeinsamen Oktaederflächen, was für ein großes Erdalkalimetallion sehr ungewöhnlich ist. Längs [001] durchziehen infolge dieser Flächenverknüpfung eindimensional unendliche [BaO₃]⁴⁻-Ketten den Kristallverband. Trotz der Flächenverknüpfung von BaO₆-Oktaedern liegt der Ba-Ba-Abstand mit 3.48 Å im Rahmen der anderen Metallabstände. Der Grund hierfür sind die gewaltigen Sauerstoffoktaeder, die nur von O(4) aufgebaut werden. Die Abstände O(4)–O(4) sind mit 3.47 Å weit entfernt vom üblichen Sauerstoff – Sauerstoffabstand, der bei Berührung der O²⁻-Ionen mit den Radien

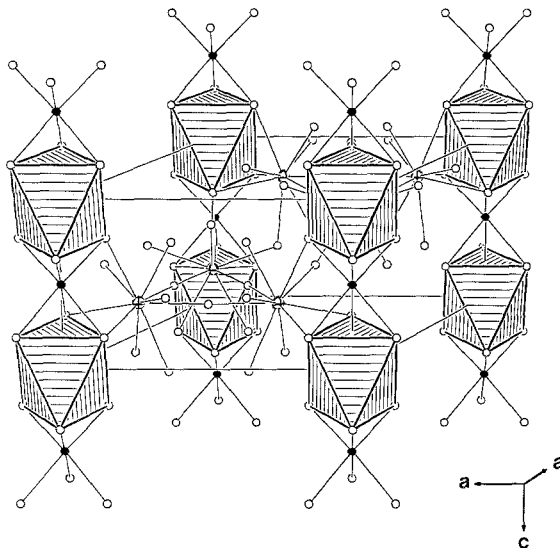


Abb. 1. Verknüpfung der Oktaeder um Ba(1)²⁺ (schwarze Kugeln – abwechselnd wird ein Polyeder schraffiert hervorgehoben) und Sauerstoffumgebung der Ba(2)²⁺-Ionen (große Kugeln mit Kreuz)

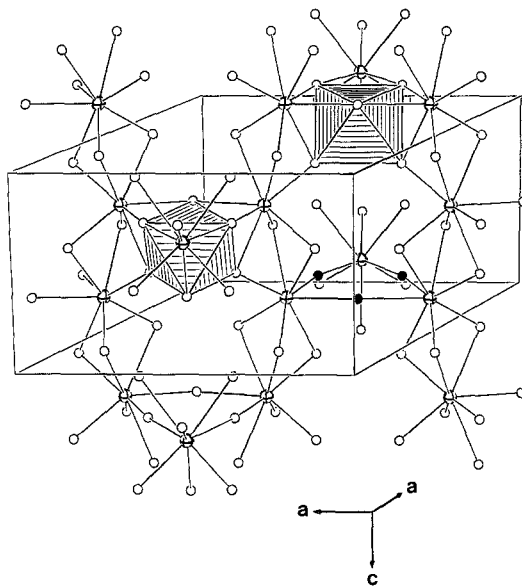


Abb. 2. Verknüpfung der Sauerstoffpolyeder der statistisch besetzten Ba/Nd-Lage (große Kugeln mit Kreuz). Die schwarz markierten Sauerstoffe sollen das Entstehen von Ringen hervorheben, die eine Dreiecksfläche der Al(1)-Oktaeder (schraffiert) umschließen

nach Shannon [6] bei 2.8 \AA liegen müßte. Abb. 1 zeigt ferner, daß die Positionen von Ba (2) unregelmäßig von 10 O^{2-} -Ionen koordiniert werden. Mit den beschriebenen BaO_6 -Polyedersträngen sind die Ba (2) O_{10} -Polyeder wiederum über Dreiecksflächen verknüpft. Somit hat jedes in Abb. 1 gezeichnete Ba (1) O_6 -Oktaeder die acht Oktaederflächen mit zwei Ba (1) O_6 - und sechs Ba (2) O_{10} -Polyedern gemeinsam. Der dominierende Eindruck des Ba/O-Gerüsts wird dadurch verstärkt, daß die Nd^{3+} - mit Ba^{2+} -Ionen eine Punktlage statistisch besetzen. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 2 wiedergegeben. Zur besseren Übersicht wurden die Polyeder von Abb. 1 weggelassen. Man erkennt, daß die mit Nd^{3+} und Ba^{2+} im Verhältnis 2:1 besetzten Positionen eine achtfache Sauerstoffumgebung besitzen. Diese kann als stark deformiertes Prisma mit zwei ergänzenden Nachbarn angesehen werden. Die ergänzenden O^{2-} -Nachbarn (in Abb. 2 schwarz markiert) umspannen in der a/a -Ebene ein aus drei Ba^{2+} -Ionen gebildetes gleichseitiges Dreieck. Sie sind zugleich Bestandteil eines AlO_6 -Oktaeders, welches in Abb. 2 schraffiert mit eingezeichnet ist. An dieser Stelle sei vermerkt, daß trotz des ähnlichen Streuvermögens von Ba^{2+} und Nd^{3+} gegenüber Röntgenstrahlen, Nd^{3+} eindeutig nur dieser Punktlage zugeschrieben werden kann. So verbessert sich der Gütefaktor gegenüber anderen Metallverteilungen um 0.5%, weit signifikanter sind jedoch die Abstände zu O^{2-} , die für die statistisch besetzte Punktlage mit $2.35\text{--}2.72 \text{ \AA}$ für eine ausschließliche Besetzung mit Ba^{2+} zu kurz sind. Weiterhin beweisen Gitterenergieberechnungen (Maple [7, 8]) die hier gewählte Metallverteilung. Die dritte mit Ba (3) besetzte Punktlage enthält Ba (3) in einer zwölffachen Koordination kubisch dichtester Sauerstoffumgebung. Diese Polyeder zeigt in offener Form Abb. 3. Zusätzlich ist die Koordinationssphäre um Al^{3+} in Form schraffierter Tetraeder und Oktaeder eingezeichnet. Man erkennt, daß je zwei AlO_6 -Oktaeder und drei AlO_4 -Tetraeder an ein Ba (3) O_{12} -Polyeder über Flächen geknüpft sind. Auf diese Weise entsteht wieder eine eindimensional unendliche Polyederverknüpfung.

Die Überlagerung der in Abb. 1–3 gezeigten Teilstrukturen ergibt den sehr dicht verknüpften Gesamtaufbau von $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$. Interessant ist ein Vergleich

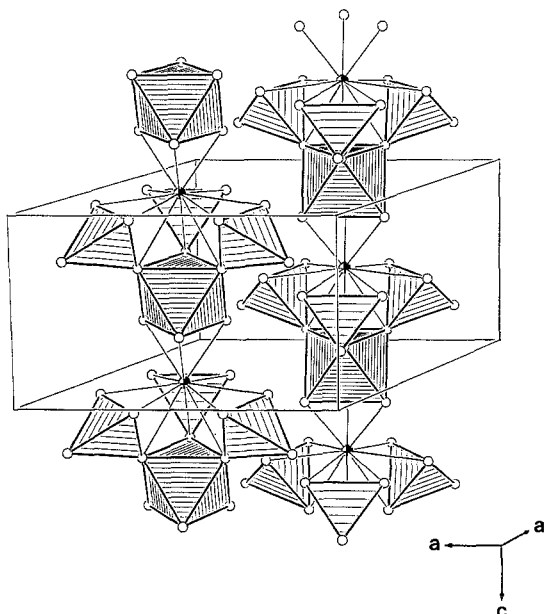


Abb. 3. Die Ba(3)²⁺-Ionen (partiell geschwärzte Kugeln) sind mit drei Al(2)-Tetraedern und zwei Al(1)-Oktaedern (schraffiert) über Flächen verknüpft

der Elementarzellvolumina der hier untersuchten Verbindung mit Ba₆Dy₂Al₄O₁₅ [2]. Obwohl Nd³⁺ gegenüber Dy³⁺ mehr Raum benötigt, ist das Zellvolumen von Ba₆Nd₂Al₄O₁₅ um 10% kleiner (807 gegenüber 894 Å³). Die Ursache liegt in fast ausschließlicher Flächenverknüpfung aller beteiligter Polyeder. Zum Abschluß sei bemerkt, daß die in der Literatur aufgeführte Substanz Ba₃NdAl₂O_{7,5} [1] zwar die gleiche Summenformel wie die hier untersuchte Verbindung besitzt, jedoch mit monokliner Symmetrie kristallisiert. Bekannt sind bisher nur die Elementarzellabmessungen.

Nach Abschluß dieser Untersuchungen wurde eine Verbindung Ba₆La₂Fe₄O₁₅ erhalten, über die an anderer Stelle berichtet wird.

Dank

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 Kiel mit einem modifizierten ORTEP-Programm [9, 10] durchgeführt.

Literatur

- [1] Kovba L. M., Lykova L. N., Antipov E. V., Rozov M. G. (1984) Russ. J. Inorg. Chem. **29**: 1794
- [2] Rüter I., Müller-Buschbaum Hk. (1989) Z. Anorg. Allg. Chem. **573**: 89
- [3] Gilmore C. J. (1984) MITHRIL-Program for Automatic Solution of Crystal Structures. Glasgow
- [4] Sheldrick G. (1976) SHELX-Program for Crystal Structure Determination, Version Jan. 1, 1976. Cambridge
- [5] Rüter I. (1990) Dissertation. Universität Kiel
- [6] Shannon R. D. (1976) Acta Cryst. **A 32**: 751

- [7] Hoppe R. (1966) *Angew. Chem.* **78**: 52
- [8] Hoppe R. (1970) *Adv. Fluorine Chem.* **6**: 387
- [9] Johnson C. K. (1965) Report ORNL-3794. Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tennessee
- [10] Plötz K.-B. (1982) Dissertation, Universität Kiel

Eingegangen 17. Mai 1989. Angenommen 12. Juni 1989