

Eine neue Verbindung vom $M_5TiB_2O_{10}$ -Typ mit geordneter Metallverteilung: $Ni_5SnB_2O_{10}$

Karsten Blum und **Hanskarl Müller-Buschbaum**

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

A New Compound of the $M_5TiB_2O_{10}$ -Type with Ordered Metal Distribution: $Ni_5SnB_2O_{10}$

Summary. The unknown compound $Ni_5SnB_2O_{10}$, prepared by using a flux of excess B_2O_3 , was investigated by single crystal X-ray technique. It crystallizes with orthorhombic symmetry, space group $D_{2h}^{16} - Pnma$ with $a = 9.302$, $b = 6.089$, $c = 12.280$ Å, $Z = 4$. The main result of this investigation is a hitherto unobserved strictly ordered metal distribution. $Ni_5SnB_2O_{10}$ is not isotopic but related to $Ni_5TiB_2O_{10}$.

Keywords. Nickel; Tin; Boron; Oxide; Crystal structure.

Einleitung

Die erste synthetische Verbindung eines borhaltigen Oxometallats, $Ni_5TiB_2O_{10}$, gelang 1973 [1]. In neuerer Zeit wurde wieder über die Kristallstruktur berichtet und das Ergebnis der ersten voll bestätigt [2]. In dieser interessanten Verbindung, die nicht zu den Boraten gezählt werden kann, sind die in ihren chemischen Eigenschaften verschiedenen Elemente Nickel und Titan auf einer Punktlage statistisch verteilt. Dies betrifft auch die Elementkombinationen Ni + Ge sowie Ni + Zr in den soeben untersuchten Stoffen $Ni_5GeB_2O_{10}$ und $Ni_5ZrB_2O_{10}$ [3]. Im Zusammenhang mit den Strukturuntersuchungen ausgeführte Berechnungen des Coulombanteils der Gitterenergie [4, 5] zeigten, daß Ni^{2+} und M^{4+} in geordneter Verteilung vorliegen sollten. Diese wurde an den aufgeführten Beispielen, wahrscheinlich infolge der geringen Elektronendifferenz zwischen Ni^{2+} und M^{4+} , nicht gefunden. Um diese Frage endgültig zu entscheiden, wurde $Ni_5SnB_2O_{10}$ dargestellt und die Röntgenstrukturanalyse ausgeführt.

Experimenteller Teil und Ergebnisse

Die Darstellung von $Ni_5SnB_2O_{10}$ in einkristalliner Form gelingt aus einem Schmelzfluß von B_2O_3 mit $NiO : SnO_2 = 5 : 1$ bei 1450 °C. Während einer Reaktionsdauer von 30 min kristallisieren am Rande des Reaktionsgefäßes transparentgrüne Einkristalle. Der Reaktionsansatz wird innerhalb von 4 h auf 800 °C abgekühlt, dem Ofen entnommen und nach dem vollständigen Erkalten mit heißem Wasser vom

Tabelle 1. Atomparameter für $\text{Ni}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ mit Standardabweichungen in Klammern. In der Raumgruppe $D_{2h}^{16} - \text{Pnma}$ sind folgende Punktlagen besetzt

	Lage	x	y	z	$B [\text{\AA}^2]$
Sn	(4c)	0.2401 (2)	0.25	0.6161 (1)	0.32 (2)
Ni 1	(4c)	0.2398 (3)	0.75	0.6145 (3)	0.03 (3)
Ni 2	(4c)	0.5082 (4)	0.25	0.4996 (3)	0.29 (3)
Ni 3	(4b)	0.0	0.0	0.5	0.34 (3)
Ni 4	(8d)	0.9974 (2)	0.0045 (4)	0.2173 (1)	0.32 (2)
B 1	(4c)	0.226 (2)	0.25	0.358 (2)	0.23 (28)
B 2	(4c)	0.217 (3)	0.75	0.359 (2)	1.21 (39)
O 1	(8d)	0.396 (1)	0.998 (2)	0.143 (1)	0.38 (12)
O 2	(8d)	0.388 (1)	0.492 (2)	0.577 (1)	0.35 (12)
O 3	(4c)	0.877 (2)	0.25	0.140 (1)	0.31 (22)
O 4	(4c)	0.872 (2)	0.75	0.142 (1)	0.74 (26)
O 5	(4c)	0.150 (2)	0.25	0.261 (2)	0.53 (22)
O 6	(4c)	0.148 (2)	0.75	0.265 (2)	0.29 (20)
O 7	(4c)	0.650 (1)	0.25	0.043 (1)	0.30 (21)
O 8	(4c)	0.648 (2)	0.75	0.041 (2)	0.54 (23)

Anhang: Auslöschungsbedingungen: hkl , $h0l$: keine vorhanden, $hk0$: $h = 2n$, $0kl$: $k + l = 2n$, $h00$: $h = 2n$, $0k0$: $k = 2n$, $00l$: $l = 2n$.

Kristallgestalt: $\approx 0.06 \times 0.06 \times 0.2$ mm.

Gitterkonstanten [\AA]: $a = 9.302$ (1), $b = 6.089$ (2), $c = 12.280$ (1).

Zellvolumen [\AA^3]: 695.6.

Gütefaktor auf der Basis von 1071 symmetrieunabhängigen Reflexen: $R = 0.058$.

2Θ -Bereich: $5 - 70^\circ$.

Meßmodus: learnt profile, step scan, $\Omega/2\Theta$ scan, variable step width.

Time/step: 0.5–2.0 s.

Tabelle 2. Interatomare Abstände [\AA] für $\text{Ni}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ mit Standardabweichungen in Klammern

Sn–O 1	2.000 (11)	(2 ×)	Ni 4–O 1	1.954 (9)
Sn–O 2	2.073 (10)	(2 ×)	Ni 4–O 2	2.021 (9)
Sn–O 6	2.103 (16)		Ni 4–O 3	2.097 (10)
Sn–O 7	2.122 (17)		Ni 4–O 4	2.146 (11)
Ni 1–O 1	2.019 (11)	(2 ×)	Ni 4–O 5	2.168 (10)
Ni 1–O 2	2.142 (10)	(2 ×)	Ni 4–O 6	2.132 (11)
Ni 1–O 5	2.070 (18)		B 1–O 5	1.38 (3)
Ni 1–O 8	2.091 (19)		B 1–O 3	1.40 (3)
Ni 2–O 2	2.072 (10)	(2 ×)	B 1–O 7	1.41 (3)
Ni 2–O 2	2.080 (10)	(2 ×)	B 2–O 4	1.43 (3)
Ni 2–O 3	2.104 (15)		B 2–O 6	1.32 (3)
Ni 2–O 4	2.077 (16)		B 2–O 8	1.39 (3)
Ni 3–O 1	2.007 (8)	(2 ×)		
Ni 3–O 7	2.130 (10)	(2 ×)		
Ni 3–O 8	2.115 (11)	(2 ×)		

überschüssigen B_2O_3 befreit. Mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenz (Elektronenmikroskop Leitz – SR 50, EDX-System Link AN 10000) wurden die Einkristalle analytisch untersucht.

Mit Weissenberg-, Precessionsaufnahmen und Vierkreisdiffraktometermessungen (Siemens AED2) wurden die kristallographischen Daten ermittelt. Diese sind im Anhang von Tabelle 1 zusammengestellt. Mit dem Programmsystem SHELX-76 [6] wurden die Atomparameter verfeinert, die endgültigen Werte sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Mit den Werten von Tabelle 1 berechnen sich die in Tabelle 2 aufgeführten interatomaren Abstände.

Diskussion

Die durchgeführte Röntgenstrukturanalyse an $\text{Ni}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ zeigt, daß diese Verbindung nicht mehr exakt zum $\text{Ni}_5\text{TiB}_2\text{O}_{10}$ -Typ gehört. Abb. 1 ist jedoch zu entnehmen, daß die Kristallstruktur bestimmende Oktaedergerüst in der Verknüpfung der Oktaeder mit dem in $\text{Ni}_5\text{TiB}_2\text{O}_{10}$ identisch ist. Man erkennt, daß alle Oktaeder in Richtung der kurzen b -Achse kantenverknüpft sind. Es entstehen Oktaederketten, die in den beiden verbleibenden Richtungen des Raumes über Ecken und Kanten vernetzt sind. Durch verschiedene Schraffur ist hervorgehoben, daß bestimmte Oktaeder nur mit Sn^{4+} besetzt sind. Abb. 2 gibt die Anordnung der SnO_6 -Oktaeder innerhalb der beschriebenen Oktaederketten längs $[010]$ wieder. Hier liegt der entscheidende Unterschied zu den früher untersuchten Stoffen $\text{Ni}_5\text{MB}_2\text{O}_{10}$ ($M = \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Zr}$). Erst durch den Einbau von Sn^{4+} , welches sich in der Elektronenanzahl deutlich von Ni^{2+} unterscheidet, war es möglich, schwache

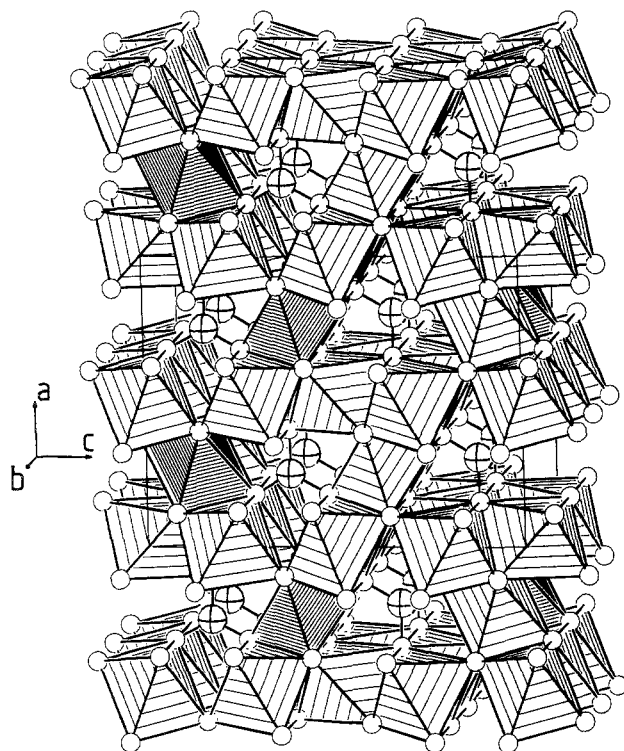


Abb. 1. Perspektivische Darstellung des $[\text{Ni}_5\text{SnO}_{10}]^{6-}$ -Oktaedergerüsts in $\text{Ni}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$. Eng schraffierte Oktaeder entsprechen der Koordination von Sn^{4+} , Kugeln mit Kreuz = B

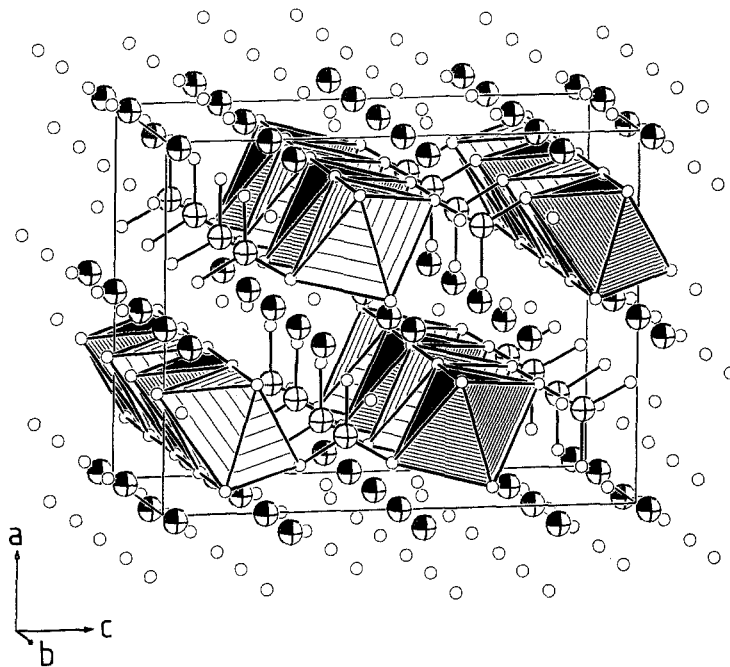


Abb. 2. Perspektivische Darstellung der in $\text{Ni}_5\text{TiB}_2\text{O}_{10}$ statistisch besetzten Oktaederketten. In der hier untersuchten Verbindung $\text{Ni}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ sind diese alternierend mit Ni^{2+} und Sn^{4+} besetzt. Eng schraffiert = SnO_6 -Oktaeder

Zwischenreflexe zu beobachten, die zur größeren Elementarzelle und anderen Raumgruppe führen. Die Strukturfactorberechnungen zeigen eindeutig, daß Sn^{4+} und Ni^{2+} nicht mehr die entsprechende vierzählige Punktlage in der Raumgruppe $D_{2h}^9 - \text{Pbam}$ des $\text{Ni}_5\text{TiB}_2\text{O}_{10}$ -Typs statistisch besetzen. In der höheren Symmetrie Pnma resultieren zwei vierzählige Punktlagen, die jeweils von Ni^{2+} und Sn^{4+} besetzt sind. Man beachte in Tabelle 1 den kleinen Temperaturfaktor der Lage Ni1. Dies spricht auf den ersten Blick dafür, daß diese Lage partiell mit einem schweren Teilchen besetzt sein könnte. Bereits 6% Sn erhöhen den Temperaturfaktor um eine Zehnerpotenz, so daß dieser mit den anderen Ni-Lagen vergleichbar wird. Die Elektronendichte verändert sich hierdurch unsignifikant um rund ein Elektron. Aus diesem Grund laufen Arbeiten, Sn^{4+} gegen elektronenreichere vierwertige Metallionen zu ersetzen.

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 durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [7, 8] erstellt.

Literatur

- [1] Stenger C. G. F., Verschoor G. C., Ijdo D. J. W. (1973) Mat. Res. Bull. **8**: 1285
- [2] Armbruster T., Lager G. A. (1985) Acta Cryst. **C41**: 1400
- [3] Bluhm K., Müller-Buschbaum H. (1988) Less Common Metals (im Druck)

- [4] Hoppe R. (1966) *Angew. Chem.* **78**: 52
- [5] Hoppe R. (1970) *Adv. Fluorine Chem.* **6**: 387
- [6] Sheldrick G. (1976) SHELX-program for crystal structure determination version 1. 1. 1976. Cambridge
- [7] Johnson C. K. (1965) Report ORNL-3794. Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tennessee
- [8] Plötz K.-B. (1982) Dissertation, Kiel

Eingegangen 21. September 1988. Angenommen 30. September 1988