

Röntgenstrukturanalyse von zwei Verbindungen des Kupfertyps BaMLn_2O_5 ($M = \text{Zn}$, $\text{Ln} = \text{Sm}$, Tm) und von $\text{BaSmAlZn}_3\text{O}_7$

X-Ray Analysis of Two Compounds of the Copper Type BaMLn_2O_5 ($M = \text{Zn}$, $\text{Ln} = \text{Sm}$, Tm) and of $\text{BaSmAlZn}_3\text{O}_7$

Ch. Rabbow, S. Panzer, Hk. Müller-Buschbaum*

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstraße 40, D-24098 Kiel

Z. Naturforsch. **52b**, 546–548 (1997); eingegangen am 30. Dezember 1996

Barium, Rare Earth, Zinc, Aluminium, Oxide, Crystal Structure

The barium zinc lanthanoid oxides $\text{BaZnSm}_2\text{O}_5$ (I) and $\text{BaZnTm}_2\text{O}_5$ (II) crystallize in the $\text{BaCuLn}_2\text{O}_5$ copper type with orthorhombic symmetry, space group D_{2h}^{16} -Pnma, (I):

$a = 12.575(2)$, $b = 5.804(1)$, $c = 7.198(1)$ Å and (II):

$a = 12.258(2)$, $b = 5.684(1)$, $c = 7.010(2)$ Å, $Z = 4$. Zinc shows square pyramidal oxygen coordination, but the strong elongation of the CuO_5 pyramid in the copper type is missing. $\text{BaSmAlZn}_3\text{O}_7$ crystallizes in the space group C_{6v}^4 -P6₃mc, $a = 6.346(1)$, $c = 10.237(3)$ Å, $Z = 2$. The metal coordination of oxygen and the shifts of the ratio Al : Zn at the sites (6c) and (2a) depending on the size of the lanthanoid ions are discussed.

Einleitung

Verbindungen der Zusammensetzung BaMLn_2O_5 sind ausführlich untersucht worden. Je nach Element M^{2+} und der Größe der Lanthanoidionen Ln^{3+} existieren der Kupfer-, Zink-, Nickel- und Platintyp, mit Cu^{2+} in tetragonal pyramidalen, Zn^{2+} in tetraedrischer, Ni^{2+} in oktaedrischer und Pt^{2+} in quadratisch planarer Sauerstoffkoordination. Für die hier interessierenden Zinkverbindungen $\text{BaZnLn}_2\text{O}_5$ sei angemerkt, daß die großen Ionen La^{3+} und Nd^{3+} zum Zinktyp [1–3] und die kleinen mit $\text{Ln} = \text{Y}$, Sm – Tm zum Kupfertyp [1,4–9] führten. $\text{BaZnSm}_2\text{O}_5$ und $\text{BaZnTm}_2\text{O}_5$ wurden

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. Hk. Müller-Buschbaum.

bisher nur an mikrokristallinem Material untersucht.

Darstellung und Untersuchung von $\text{BaZnSm}_2\text{O}_5$ -, $\text{BaZnTm}_2\text{O}_5$ - und $\text{BaSmAlZn}_3\text{O}_7$ -Einkristallen

Die Darstellung von Einkristallen dieser Stoffe erfolgte durch Aufheizen der innig vermengten und zu Tabletten verpreßten Stoffe BaCO_3 (Merck, 99%), ZnO (Merck, p.a.), Sm_2O_3 bzw. Tm_2O_3 (Auer-Remy, >99,9%) auf 1000 °C. Nach 70 h Reaktionszeit wurde die Temperatur in Schritten von 20°/h auf 1250 °C gesteigert und die Abkühlphase umgekehrt durchlaufen. Die röntgenographisch einwandfreien Einkristalle, die dem Reaktionsgut mechanisch entnommen wurden, führten hier zu exakten Strukturdaten.

Kürzlich wurde über ein Oxoaluminat-Zinkat der Zusammensetzung $\text{BaLuAlZn}_3\text{O}_7$ [10] berichtet, das mit $\text{Ba}_2\text{Ln}_2\text{Zn}_8\text{O}_{13}$ isotyp ist. Bei den Synthesen von Verbindungen der Formel $\text{BaZnLn}_2\text{O}_5$ wurde beobachtet, daß an der Berührungsfläche der Preßlinge aus BaCO_3 , ZnO und Sm_2O_3 bei 1250 °C mit dem Tiegelmateriale das Korundschiffchen mitreagierte. Sorgt man für einen Kontakt der vermengten Ausgangsstoffe mit der Schiffchenwand, bildeten sich in guter Ausbeute farblose, stäbchenförmige Einkristalle von $\text{BaSmAlZn}_3\text{O}_7$. Die Einkristalle wurden mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) untersucht. Die Auswertung erfolgte mit standardfreier Meßtechnik.

Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen sowie Vierkreisdiffraktometermessungen führten zu den kristallographischen Daten. Mit dem Programm SHELXL-93 [11] wurden die in Tab. I wiedergegebenen Parameter erhalten.*

Diskussion der Ergebnisse

Die Kristallstruktur des Kupfertyps $\text{BaCuLn}_2\text{O}_5$, in dem $\text{BaZnSm}_2\text{O}_5$ und $\text{BaZnTm}_2\text{O}_5$ kristallisieren, ist hinreichend oft be-

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-406346, CSD-406347 und CSD-406348 angefordert werden.

Alle Rechnungen wurden auf einer IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie der Universität zu Kiel durchgeführt.



Tab. I. Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren [\AA^2] für $\text{BaZnSm}_2\text{O}_5$ (I), $\text{BaZnTm}_2\text{O}_5$ (II) und $\text{BaSmAlZn}_3\text{O}_7$ (III) mit Standardabweichungen in Klammern. Werte für (II) in [].

(I)/(II)					
Atom	Lage	x	y	z	U(eq)
Ln1	4c	0,0743(1)	0,25	0,3969(1)	0,005(1)
		[0,0741(1)	0,25	0,3995(1)	0,004(1)]
Ln2	4c	0,7924(1)	0,25	0,3810(1)	0,005(1)
		[0,7922(1)	0,25	0,3786(1)	0,005(1)]
Ba	4c	0,9010(1)	0,25	0,9246(1)	0,010(1)
		[0,8996(1)	0,25	0,9220(1)	0,008(1)]
Zn	4c	0,6497(1)	0,25	0,6914(1)	0,007(1)
		[0,6506(1)	0,25	0,6905(2)	0,006(1)]
O1	8d	0,775(1)	0,004(1)	0,646(1)	0,012(1)
		[0,776(1)	0,001(2)	0,639(1)	0,019(1)]
O2	8d	0,566(1)	0,006(1)	0,832(1)	0,009(1)
		[0,567(1)	0,001(2)	0,836(1)	0,016(1)]
O3	4c	0,599(1)	0,25	0,431(1)	0,009(1)
		[0,601(1)	0,25	0,424(2)	0,018(2)]

(III)					
Atom	Lage	x	y	z	U(eq)
Sm	2b	0,6667	0,3333	0,8175(1)	0,009(1)
Ba	2b	0,6667	0,3333	0,4449(1)	0,020(1)
Zn/Al1 ^a	6c	0,1694(1)	0,8306(1)	0,6297(3)	0,015(1)
Zn/Al2 ^b	2a	0,0	0,0	0,3831(6)	0,025(1)
O1	6c	0,495(2)	0,505(2)	0,699(2)	0,032(3)
O2	2a	0,0	0,0	0,204(2)	0,042(6)
O3	6c	0,160(2)	0,840(2)	0,451(2)	0,032(3)

^a S. O. F. = 0,84 Zn + 0,16 Al;

^b S. O. F. = 0,46 Zn + 0,54 Al.

schrieben worden. Bemerkenswert ist jedoch, daß die für $\text{BaCuLn}_2\text{O}_5$ beobachtete Streckung der tetragonalen CuO_5 -Pyramiden hier nicht beobachtet wird. Die Zn–O-Abstände schwanken geringfügig zwischen 1,97 und 2,12 Å. Es ist ferner hervorzuheben, daß nur ein Sauerstoff, hier O(3), überkapender Sauerstoff für alle Koordinationspolyeder ist. Dies gilt sowohl für die einfach überkappten trigonalen Prismen um Ln(1) und Ln(2) (Ln = Sm, Tm), als auch für den Koordinationswürfel von Ba^{2+} , der von O(3) dreifach überkappt wird. Sauerstoff ist mehr oder minder stark deformiert oktaedrisch durch die Metallionen koordiniert.

O(1) und O(2) weisen ein $\text{O}(\text{Ln}_3\text{Ba}_2\text{Zn})$ -Oktaeder auf, während das Metallpolyeder um O(3) ein $\text{O}(\text{Ln}_2\text{Ba}_3\text{Zn})$ -Oktaeder ist. Der abnehmende Anteil des höher geladenen Koordinationspartners Ln^{3+} könnte die Ursache für die nach dem MAPLE-Konzept [12,13] berechneten geringfügig kleineren Coulomb-Anteile zur Gitterenergie (MAPLE) von O(3) sein.

Die früher publizierte, ausführliche Strukturbeschreibung für $\text{BaLuAlZn}_3\text{O}_7$ [10] soll hier nicht wiederholt werden. Es wurde berichtet, daß Al^{3+}

und Zn^{2+} auf den Punktlagen (6c) und (2a) ungeordnet verteilt vorkommen. Dies wurde auch für $\text{BaSmAlZn}_3\text{O}_7$ gefunden. In der älteren Arbeit über $\text{BaLuAlZn}_3\text{O}_7$ [10] wurde bereits darauf hingewiesen, daß Isotypie zu $\text{Ba}_2\text{Ln}_2\text{Zn}_8\text{O}_{13}$ besteht. Unerwähnt blieb jedoch, daß in soeben erschienenen Arbeiten über $\text{SrYbSi}_4\text{N}_7$ und $\text{BaYbSi}_4\text{N}_7$ [14, 15] eine zu $\text{BaLnAlZn}_3\text{O}_7$ identische Polyederverknüpfung gefunden wurde. Die in $\text{BaLnAlZn}_3\text{O}_7$ mit Al^{3+} und Zn^{2+} ungeordnet besetzten MO_4 -Tetraeder sind dort als SiN_4 -Tetraeder ausschließlich mit Silicium besetzt. Unerwähnt blieb auch, daß O(1) – O(3) in $\text{BaLnAlZn}_3\text{O}_7$ charakteristische Metallumgebungen aufweisen. Die Metall-Polyeder um O(1) und O(3) sind trigonale Bipyramiden mit je einem Ln^{3+} - und zwei (Al/Zn)-Ionen in der trigonalen Basisfläche. Die Pyramidenspitzen sind mit Ba^{2+} besetzt. O(2) hingegen ist tetraedrisch und ausschließlich von (Al/Zn) koordiniert.

Ein weiteres interessantes Detail ist die Änderung des Verhältnisses $\text{Al}^{3+} : \text{Zn}^{2+}$ auf den Punktlagen (6c) und (2a) in Abhängigkeit von der Größe der Lanthanoidionen. Diesen Zusammenhang gibt Abb. 1 wieder. Für die bisher untersuchten Stoffe $\text{BaLnAlZn}_3\text{O}_7$ [10, 16, 17] (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Lu) zeichnet sich ab, daß mit steigendem Ionenradius von Ln^{3+} der Anteil an Zn^{2+} auf der Lage (6c) ansteigt und entsprechen auf der Lage (2a) sinkt.

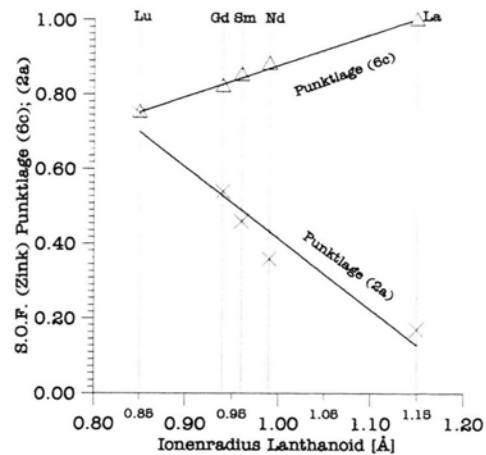


Abb. 1. Abhängigkeit der Besetzungsfaktoren (S.O.F.) für Zink auf den Punktlagen (6c) und (2a) von der Größe der Lanthanoidionen in Verbindungen des $\text{BaLnAlZn}_3\text{O}_7$ -Typs.

Dank

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

- [1] Hk. Müller-Buschbaum, S. Möhr, J. Less-Comm. Met. **170**, 127 (1991).
- [2] M. Taibi, J. Aride, J. Darriet, A. Moqine, A. Boukhari, J. Solid State Chem. **86**, 233 (1990).
- [3] Hk. Müller-Buschbaum, P.Sonne, J. Less-Comm. Met. **167**, 193 (1990).
- [4] C. Michel, L. Er-Rakho, B. Raveau, J. Solid State Chem. **42**, 176 (1982).
- [5] C. Michel, B. Raveau, J. Solid State Chem. **49**, 150 (1983).
- [6] Hk. Müller-Buschbaum, Ch. Rabbow, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 529 (1993).
- [7] Ch. Rabbow, Hk. Müller-Buschbaum, J. Alloys Comp. **206**, 163 (1994).
- [8] M. Taibi, J. Aride, J. Darriet, A. Boukhari, J. Less-Comm. Met. **169**, 217 (1991).
- [9] M. Taibi, J. Aride, E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise, P.Porcher, P.Caro, J. Solid State Chem. **74**, 329 (1988).
- [10] Ch. Rabbow, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Naturforsch. **51b**, 343 (1996).
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen (1993).
- [12] R. Hoppe, Angew. Chem. **78**, 52 (1966).
- [13] R. Hoppe, Adv. Fluorine Chem. **6**, 387 (1970).
- [14] H. Huppertz, W. Schnick, Angew. Chem. **108**, 2115 (1996).
- [15] H. Huppertz, W. Schnick, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [16] Ch. Rabbow, Dissertation Univ. Kiel (1994).
- [17] K. Hoffmann, Staatsexamensarbeit Univ. Kiel (1996).