

Zur Kristallstruktur von $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$

M. Abed und Hk. Müller-Buschbaum

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstr. 40–60, W-2300 Kiel (Deutschland)

(Eingegangen am 24. Juni 1992)

Abstract

Single crystals of $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ were prepared by a long-time flux technique. It crystallizes with monoclinic symmetry, space group C_{2h}^6-C2/c ($a = 9.469 \text{ \AA}$, $b = 14.752 \text{ \AA}$, $c = 11.732 \text{ \AA}$, $\beta = 104.58^\circ$). The so far unknown crystal structure shows the expected SiO_4 tetrahedra within a $\text{Ba}^{2+}/\text{O}^{2-}/\text{Cl}^-$ network. The coordination of the different point positions of Ba^{2+} will be discussed.

Zusammenfassung

Einkristalle von $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ wurden mit Langzeitreaktionen und Schmelzmitteltechnik dargestellt. Dieser Stoff kristallisiert monoklin, Raumgruppe C_{2h}^6-C2/c ($a = 9,469 \text{ \AA}$, $b = 14,752 \text{ \AA}$, $c = 11,732 \text{ \AA}$, $\beta = 104,58^\circ$). Die bisher unbekannte Kristallstruktur zeigt die erwarteten SiO_4 -Tetraeder, die in ein $\text{Ba}^{2+}/\text{O}^{2-}/\text{Cl}^-$ -Gerüst eingelagert sind. Die Koordination der mit Ba^{2+} besetzten Punktlagen wird diskutiert.

1. Einleitung

Halogenosilikate der Erdalkalimetalle wurden wiederholt beschrieben. Aufgeführt seien $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ [1–3] und $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ [4], deren Kristallstrukturen an Einkristallen aufgeklärt wurden. $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$ [5] ist bisher nur IR-spektroskopisch untersucht worden. $\text{Sr}_4\text{Si}_3\text{O}_8\text{Cl}_4$ [6, 7], $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$, $\text{Sr}_5\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$ und $\text{Sr}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$ [8] wurden identifiziert und für $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ die Achsabmessungen ermittelt. Ähnliche Ergebnisse sind über die Barium-Chlorosilikate $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ und $\text{Ba}_7\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_8$ [8–10] zu finden. Bemerkenswert ist, daß nur für die beiden erstgenannten Verbindungen des Calciums die Kristallstrukturen aufgeklärt werden konnten. Für $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ wurden die Gitterkonstanten ermittelt und zwei mögliche Raumgruppen vorgeschlagen [10].

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen an Halogeno-Oxometallaten interessieren auch Verbindungen mit anionischen Baugruppen der nichtmetallischen Elemente. So wurde zum Beispiel für die Kristallchemie der Oxovanadate in weiten Bereichen eine Parallele zu den Arsenaten und Phosphaten beobachtet. Über die kristallchemische Verwandtschaft von Halogeno-Oxometallaten mit Halogeno-Silikaten ist wenig bekannt.

Mit der Synthese von Einkristallen von $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ konnte die unbekannte Kristallstruktur aufgeklärt werden.

2. Darstellung von $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ -Einkristallen mit Bestimmung der Kristallstruktur

Die Synthese von Einkristallen gelang mit Hilfe eines Schmelzmittels. Hierzu wurden BaO_2 bzw. $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Merk, z.A.) und $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Riedel de Haen) im Verhältnis 3:1 mit einem Überschuß an $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ versetzt und bei $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 2 Wochen an Luft getempert. Das während dieser Zeit verflüchtigte BaCl_2 mußte mehrfach ersetzt werden. Nach dem Erkalten wurde der erstarrte Schmelzregulus mit trockenem Aceton behandelt, bis sich das überschüssige BaCl_2 herausgelöst hatte. Mit einem Lichtmikroskop wurden geeignete rautenförmige Einkristalle isoliert und mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) analytisch untersucht. Das Verhältnis der Elemente Ba:Si:Cl liegt bei standardfreier Meßtechnik dicht am Wert 5:1:6.

Mit Weissenbergaufnahmen und Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die kristallographischen Daten bestimmt. Diese sind mit den Meßbedingungen in Tabelle 1 aufgelistet. Mit dem Programm SHELXS-86

TABELLE 1. Kristallographische Daten und Meßbedingungen für $Ba_5SiO_4Cl_6$ mit Standardabweichungen in Klammern

Gitterkonstanten (Å)	$a = 9,469(10)$, $b = 14,752(5)$, $c = 11,7315(24)$, $\beta = 104,58(3)^\circ$
Zellvolumen (Å ³)	1586,02
Auslöschungen	$hkl: h+k=2n$; $h0l: h, l=2n$; $0kl: k=2n$; $hk0: h+k=2n$; $h00, 0k0$ und $00l$ je mit $2n$
Raumgruppe	C_{2h}^6-C2/c
Zahl der Formeleinheiten	4
Diffraktometer	4-Kreis Siemens AED 2
Strahlung/Monochromator	Mo $K\alpha$ /Graphit
2 θ -Bereich	5°–70°
Meßzeit/step	1–3 s, variabel
Korrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentz-Faktor, empirische Absorptionskorrektur EMPIR [11]
Anzahl der Reflexe	1255 ($F_o > 6\sigma(F_o)$)
Gütefaktor bei isotroper Verfeinerung der Temperaturfaktoren	$R = 0,059$

TABELLE 2. Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren für $Ba_5SiO_4Cl_6$ mit Standardabweichungen in Klammern. In der Raumgruppe C_{2h}^6-C2/c sind folgende Punktlagen besetzt

Lage	x	y	z	B (Å ²)
Ba(1) (8f)	0,1536(2)	0,0781(1)	0,1333(1)	1,05(2)
Ba(2) (8f)	0,5545(2)	0,1273(1)	0,9796(1)	1,13(2)
Ba(3) (4e)	0,0	0,7986(1)	0,25	1,18(3)
Si (4e)	0,0	0,4228(6)	0,75	0,74(10)
O(1) (8f)	0,3783(11)	0,1432(11)	0,2838(14)	1,26(22)
O(2) (8f)	0,4212(17)	0,0198(11)	0,1326(14)	1,26(21)
Cl(1) (4c)	0,25	0,0	0,0	1,49(11)
Cl(2) (4e)	0,0	0,2415(6)	0,25	1,52(12)
Cl(3) (8f)	0,3690(7)	0,3506(4)	0,4506(5)	1,68(9)
Cl(4) (8f)	0,3252(7)	0,4708(5)	0,1337(6)	2,12(9)

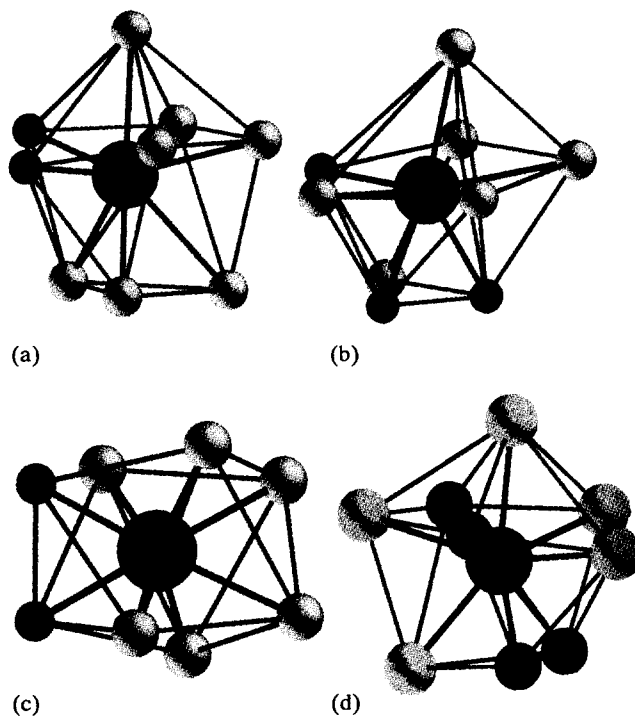
[12] wurden die schwereren Atomlagen bestimmt. Mit Differenzfourier-Synthesen ergaben sich die Lagen von Silicium und Sauerstoff. Die mit dem Programm SHELX-76 [13] verfeinerten Parameter sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Mit diesen Werten berechnen sich die in Tabelle 3 aufgeführten wichtigsten Abstände zu Sauerstoff.

3. Beschreibung der Kristallstruktur mit Diskussion

$Ba_5SiO_4Cl_6$ ist mit keinem bisher bekannten Halogenoxid isotyp. Es zeigt einen ungewöhnlich komplexen Aufbau, der trotz farbiger Rastergraphik auf einer Workstation nur schwer zu erfassen ist. Die für den Druck erforderliche Darstellung in Schwarz/Weiß reduziert die Anschaulichkeit erheblich. Die Ursache des so kompliziert erscheinenden Aufbaus liegt in der Koordination der drei mit Ba^{2+} besetzten Punktlagen und

TABELLE 3. Interatomare Abstände (Å) mit Standardabweichungen in Klammern für $Ba_5SiO_4Cl_6$

Ba1–O1	2,582(15)
O2	2,674(19)
Cl4	3,121(7), 3,269(8), 3,491(8)
Cl3	3,171(6), 3,489(6)
Cl1	3,229(2)
Cl2	3,287(7)
Ba2–O2	2,584(15), 2,913(16)
O1	2,695(12)
Cl3	3,099(8), 3,428(6)
Cl2	3,251(5)
Cl1	3,463(2)
Cl4	3,583(7), 3,793(7)
Ba3–O1	2,645(16) (2×)
Cl3	3,022(7) (2×)
Cl4	3,149(7) (2×)
Cl1	3,3504(3) (2×)
Si–O2	1,624(13) (2×)
O1	1,633(19) (2×)

Abb. 1. Koordinationspolyeder um Ba^{2+} für die Lagen (a) Ba(1), (b) Ba(2), (c) Ba(3) in $Ba_5SiO_4Cl_6$ und (d) in $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

der Vernetzung dieser Polyeder. Die Kristallstruktur soll hier in Ausschnitten vorgestellt werden.

Zunächst zeigt Abb. 1 die Einzelpolyeder um die Lagen Ba(1)–Ba(3). ($7Cl^- + 2O^{2-}$)-Nachbarn bilden um Ba(1) ein Polyeder, welches als stark deformiertes quadratisches Antiprisma aufgefaßt werden kann, dessen eine Vierecksfläche durch ein O^{2-} bekappt ist (Abb. 1(a)). In der bekappten Fläche ist einer der vier Koordinationspartner ein O^{2-} -Ion, so daß zwei be-

nachbarte Sauerstoffpositionen entstehen. Diese Nachbarstellung von O^{2-} ist zugleich eine Kante der tetraedrischen Koordination von O^{2-} um Silicium. Die in Abb. 1(a) (für Ba(1)) und Abb. 1(b) (für Ba(2)) dargestellten Polyeder können auch von einer pentagonalen Bipyramide ausgehend interpretiert werden. Eine Pyramidenspitze dieser Bipyramiden ist durch drei Koordinationspartner ersetzt. Für Ba(1) sind dies drei Cl^- , für Ba(2) ein Cl^- und zwei O^{2-} -Ionen.

Ba(3) (Abb. 1(c)) ist von einem stark deformierten quadratischen Antiprisma aus $(6Cl^- + 2O^{2-})$ -Ionen umgeben. In diesem Polyeder ist in jeder der quadratischen Flächen eine Ecke mit einem O^{2-} -Ion besetzt. Die zwei mit O^{2-} besetzten Ecken liegen benachbart, so daß ihre Distanz wieder der Länge einer Tetraederkante der eingelagerten SiO_4 -Tetraeder entspricht. Somit zeigt jedes Polyeder um Ba^{2+} zwei eng benachbarte O^{2-} -Positionen, die mit einem SiO_4 -Tetraeder eine gemeinsame Kante ausbilden. Diesen Sachverhalt zeigen die Abbn. 2–4.

Zum besseren Verständnis kann die Verknüpfung der in Abb. 1 dargestellten Polyeder nur schrittweise gezeichnet werden. Abbildung 2 zeigt zunächst die Verknüpfung der $Ba(1)Cl_6O_3$ -Polyeder im Bereich einer Elementarzelle. Man erkennt, daß längs $[001]$ Ba/O-Polyederketten verlaufen, die in Richtung $[100]$ über isolierte SiO_4 -Tetraeder vernetzt werden. Es entsteht ein lockeres Gerüst, dessen Hohlräume teilweise durch die Ba(2)-Positionen aufgefüllt sind. Ba(2) erreicht mit den Cl^- - und O^{2-} -Ionen des Ba(1)/Cl/O-Gerüsts, die in Abb. 1(b) gezeichnete Koordination. Wiederum ha-

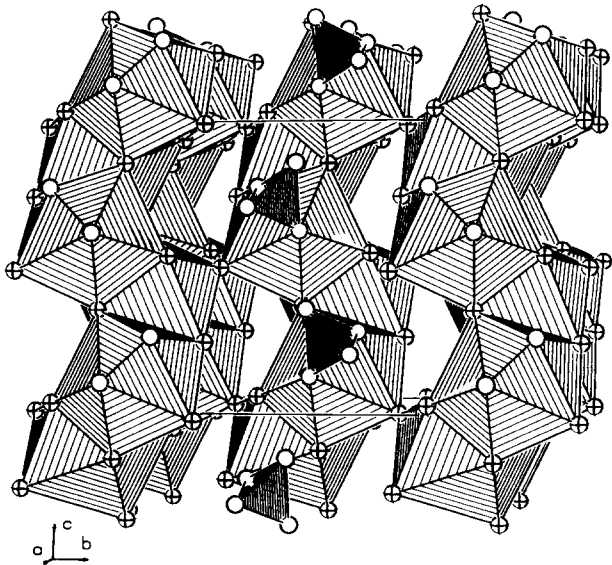


Abb. 2. Perspektivische Darstellung der Verknüpfung von Koordinationspolyedern um die Lage Ba(1) (weit schraffiert) mit SiO_4 -Tetraedern (eng schraffiert). Offene Kugel, O^{2-} ; Kugel mit Kreuz, Cl^- .

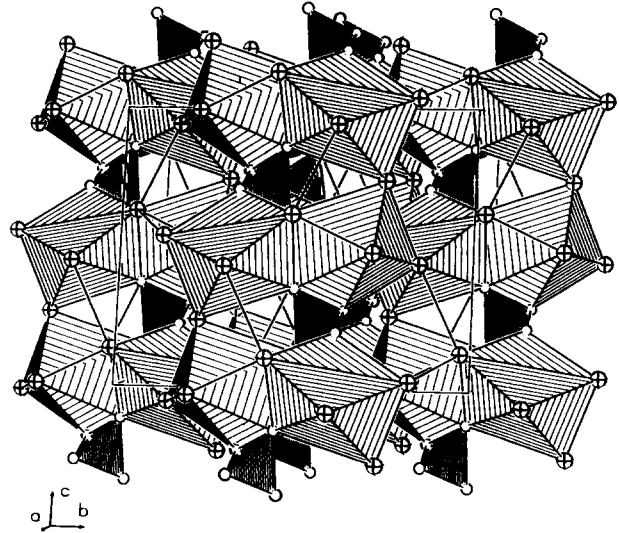


Abb. 3. Perspektivische Darstellung der Verknüpfung von Koordinationspolyedern um die Lage Ba(2) (weit schraffiert) mit SiO_4 -Tetraedern (eng schraffiert). Symbole wie Abb. 2.

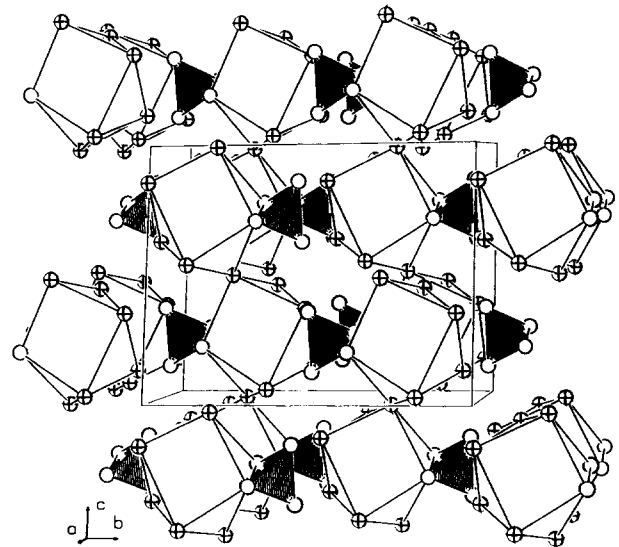


Abb. 4. Verknüpfung offen gezeichneter Polyeder um Ba(3) und eng schraffierter SiO_4 -Tetraeder. Symbole wie Abb. 2.

ben die $BaCl_6O_3$ -Polyeder gemeinsame Kanten und Ecken und sind, wie Abb. 3 zeigt, zusätzlich über SiO_4 -Tetraeder verknüpft. Die weitere Vernetzung mit den Ba(1)/Cl/O-Polyedern von Abb. 2 ist ohne totalen Verlust an Übersichtlichkeit nicht mehr graphisch darstellbar. In die Superposition von Abb. 2 mit Abb. 3 ist der Strukturausschnitt von Abb. 4 einzubeziehen.

Abbildung 4 zeigt die Vernetzung der quadratischen Antiprismen um Ba(3) miteinander. Bezugspunkt für die dreidimensionale Verschachtelung mit den Strukturausschnitten der Abbn. 2 und 3 sind wiederum die SiO_4 -Tetraeder. Die gedankliche Überlagerung von Abbn. 2–4 verdeutlicht die komplizierte Polyedervernetzung in $Ba_5SiO_4Cl_6$.

Ein interessanter Gesichtspunkt dieses Chloridoxids des Bariums ist die Zuordnung aller O^{2-} -Ionen zur tetraedrischen Koordination um Silizium und die daraus resultierende dominierende Cl^- -Umgebung aller Bariumpositionen. Ein Vergleich mit $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ [14] zeigt, daß Ba^{2+} im kristallwasserhaltigen Chlorid ein ähnliches Koordinationspolyeder aufweist (Abb. 1(d)), wie in $Ba_5SiO_4Cl_6$ beobachtet. Rein formal kann $Ba_5SiO_4Cl_6$ aus $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ abgeleitet werden, wenn in 2 Mol $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ das Kristallwasser durch SiO_4 ersetzt wird und weitere 3 Mol $BaCl_2$ (wasserfrei) in die Zusammensetzung einbezogen werden. Zur Wahrung der Elektroneutralität fehlen für die vier nicht durch Silizium kompensierten Protonenladungen vier Cl^- -Ionen. Das formal hinzugerechnete wasserfreie $BaCl_2$ erklärt den gegenüber $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ reduzierten Gehalt an O^{2-} in der Koordinationssphäre der Ba^{2+} -Ionen von $Ba_5SiO_4Cl_6$ (Abb. 1(a)–1(c) gegenüber Abb. 1(d)).

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage VAX 8550 der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen auf einer IBM RS/6000 mit einem modifiziertem ORTEP Programm [15, 16] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für Wissenschaftlich Technische Zusammenarbeit m.b.H., W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD56443, des Autors und Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

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

Literatur

- 1 R. Czaya und G. Bissert, *Krist. Techn.*, 5 (1970) 4.
- 2 R. Czaya und G. Bissert, *Acta Crystallogr. B*, 27 (1971) 747.
- 3 E. N. Trenschnikov, V. V. Iljuchin und V. N. Below, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 193 (1970) 1048.
- 4 N. I. Golovastikov und V. F. Kazak, *Kristallografija*, 22 (1977) 962.
- 5 B. Hermoneit, B. Ziemer und G. Malewski, *Cryst. Growth*, 52 (1981) 660.
- 6 H. L. Burrus, K. P. Nicholson und H. P. Rooksby, *J. Luminesc.*, 3 (1971) 467.
- 7 C. R. I. Leete und A. H. McKeag, *Brit.*, P1087 (1967) 655.
- 8 A. Winkeler, B. Ziemer und W. Wieker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 504 (1983) 89.
- 9 A. Garcia, B. Latourrette und C. Fouassier, *J. Electrochem. Soc. Solid State Sci. Technol.*, 126 (1979) 1734.
- 10 A. Garcia, C. Fouassier, B. Latourrette und P. Hagenmüller, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 289 (1979) 157.
- 11 *Programm zur Empirischen Absorptionskorrektur*, Fa. Stoe & Cie, Darmstadt, 1987.
- 12 G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, 1986.
- 13 G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Version 1.1.76*, University of Cambridge, 1976.
- 14 V. M. Padmanabhan, W. R. Busing und H. A. Levy, *Acta Crystallogr. B*, 34 (1978) 2290.
- 15 C. K. Johnson, *Rep. ORNL-3794*, 1965 (Oak Ridge National Laboratory, TN).
- 16 K.-B. Plötz, *Dissertation*, University of Kiel, 1982.