

## Letter

### Die Kristallstruktur von $Ba_5Mn_4Gd_8O_{21}$

Hk. Müller-Buschbaum und Ch. Rabbow

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

(Eingegangen am 22. August 1992)

Kürzlich war aus der Substanzklasse  $BaMn_2O_5$ , die durch vier eigenständige Strukturtypen vertreten ist, eine neue der Formel  $Ba_5M_4Ln_8O_{21}$  hervorgegangen. Diese unterscheidet sich von der erstgenannten Zusammensetzung nur durch einen geringen Überschuß an BaO ( $Ba_{1,25}Mn_4Ln_8O_{5,25}$ ). Bisher wurden an Einkristallen die folgenden Stoffe der Zusammensetzung  $Ba_5M_4Ln_8O_{21}$  untersucht: M = Mn, Ln = Nd [1], Sm, Ho [2]; M = Ni, Ln = Tm, Yb, Lu [3] und M = Zn, Ln = Ho [4]. Die Reihe der Verbindungen mit  $Mn^{2+}$  konnte hier für Gadolinium erweitert werden.

Zur Darstellung von Einkristallen der Zusammensetzung  $Ba_5Mn_4Gd_8O_{21}$  wurden  $BaCO_3:Gd_2O_3:MnCO_3$  im Verhältnis 1,2:1:1 innig vermengt, zu Tabletten verpreßt und unter Wasserstoffatmosphäre mit  $CO_2$ -LASER-Energie aufgeschmolzen. Die Oberflächentemperatur des Presslings wurde 10 min oberhalb der Schmelztemperatur gehalten und danach innerhalb von 20 min auf 1000 °C, später spontan auf Raumtemperatur abgekühlt. Unter diesen Bedingungen bilden sich braune, stäbchenförmige Einkristalle von  $Ba_5Mn_4Gd_8O_{21}$ . Mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop LEITZ SR 50, EDX-System LINK AN 10000) und standardfreier Meßtechnik wurde der Gehalt der Metalle Ba:Mn:Gd zu 5:4:8 analytisch ermittelt.

Mit Filmaufnahmen und Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die kristallographischen Daten bestimmt. Diese sind mit den Meßbedingungen in Tabelle 1 aufgelistet. Tabelle 2 gibt die verfeinerten Parameter wieder und Tabelle 3 stellt die wichtigsten Metall-Sauerstoffabstände zusammen.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß  $Ba_5Mn_4Gd_8O_{21}$  im kürzlich entdeckten  $Ba_5Mn_4Nd_8O_{21}$ -Typ kristallisiert. Obwohl die Zusammensetzung von  $Ba_{1,25}MnGd_2O_{5,25}$  dicht an der von Verbindungen der Formel  $BaMnLn_2O_5$  liegt, unterscheiden sich beide Strukturtypen in den Verknüpfungsmustern der Koordinationspolyeder um  $Ba^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  und  $Ln^{3+}$ . Auf eine

TABELLE 1. Kristallographische Daten und Meßbedingungen für  $Ba_5Mn_4Gd_8O_{21}$ , mit Standardabweichungen in Klammern

Gitterkonstanten (Å)	$a = 13,996(5)$ $c = 5,7967(17)$
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	1135,50
Raumgruppe	$C_{4h}^2-I4/m$
Zahl der Formeleinheiten	2
Diffraktometer	Siemens AED2
Strahlung/Monochromator	MoK $\alpha$ /Graphit
2 $\theta$ -Bereich (Grad)	5–70
Meßmodus	Background/peak/background
Schrittweite (Grad)	0,04
Zeit/Schritt (s)	2–8
Korrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktor
Anzahl gemessener Reflexe	2768
Berücksichtigte Reflexe ( $F_0 > 3\sigma(F_0)$ )	791
Gütefaktoren für isotrope Temperaturfaktoren	$R = 0,064$

TABELLE 2. Atomlagen und isotrope Temperaturfaktoren für  $Ba_5Mn_4Gd_8O_{21}$ , mit Standardabweichungen in Klammern

Atom	Lage	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
Ba1	(2a)	0,00	0,00	0,00	0,55(5)
Ba2	(8h)	0,5333(1)	0,1381(1)	0,00	0,62(2)
Mn	(8h)	0,0406(3)	0,2500(3)	0,00	0,52(6)
Gd1	(8h)	0,2483(1)	0,1686(1)	0,00	0,30(2)
Gd2	(8h)	0,4115(1)	0,3575(1)	0,00	0,34(2)
O1	(2b)	0,50	0,50	0,00	0,47(55)
O2	(8h)	0,625(1)	0,964(1)	0,00	0,79(32)
O3	(16i)	0,680(1)	0,547(1)	0,749(1)	0,55(24)
O4	(16i)	0,353(1)	0,243(1)	0,248(3)	0,63(24)

In der Raumgruppe  $C_{4h}^2-I4/m$  sind folgende Punktlagen besetzt.

erneute Beschreibung der Kristallstruktur kann hier verzichtet werden. Ein bisher nicht erwähntes originelles Detail dieses Strukturtyps soll jedoch anhand von Abbildung 1 ergänzt werden. Diese zeigt, in welcher Form bekappte, würfelförmige Polyeder um die Lage Ba(1) mit sich selbst und mit den trigonalen Prismen von  $O^{2-}$  um Gd(2) verknüpft sind. Die Zeichnung verdeutlicht, daß  $GdO_6$ -Prismen zu größeren  $Gd_4O_{16}$ -Baeinheiten ringförmig verbunden sind und im Kristallverband isoliert auftreten. Dies ist ein markanter Unterschied zu allen anderen Kristallstrukturen der formelmäßig verwandten Stoffe  $BaMnLn_2O_5$ , in denen  $LnO_6$ -Prismen generell zu unendlichen Verbänden vernetzt sind. In diesem Detail wird der Einfluß des

TABELLE 3. Interatomare Abstände (Å) für  $\text{Ba}_5\text{Mn}_4\text{Gd}_8\text{O}_{21}$ , Standardabweichungen in Klammern

Ba1-O1	2,898(1) (2x)	Gd1-O4	2,302(16) (2x)
-O3	2,977(15) (8x)	-O4	2,382(15) (2x)
		-O3	2,428(15) (2x)
Ba2-O2	2,636(14)	-O2	2,567(14)
-O2	2,754(14)		
-O2	2,904(1) (2x)	Gd2-O4	2,303(15) (2x)
-O3	2,939(15) (2x)	-O1	2,303(15)
-O4	3,254(15) (2x)	-O3	2,355(15) (2x)
-O4	3,281(15) (2x)	-O3	2,447(15) (2x)
Mn-O2	2,052(15)		
-O4	2,088(16) (2x)		
-O3	2,132(16) (2x)		

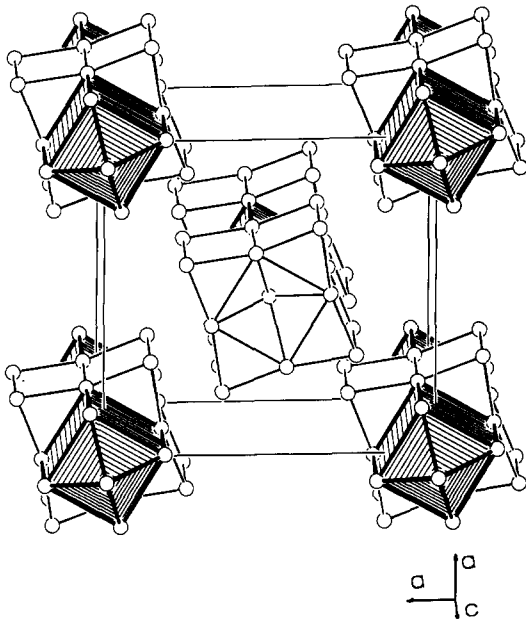


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Verknüpfung von  $\text{Ba}(1)\text{O}_{10}$ -Polyedern (eng schraffiert) mit  $\text{Gd}(2)\text{O}_6$ -Prismen, mit Blick längs [001].

Überschusses an BaO in  $\text{Ba}_5\text{Mn}_4\text{Nd}_8\text{O}_{21}$  deutlich, der darin besteht, die hohe Vernetzung des Ln/O-Gerüsts aufzubrechen.

Sieht man von der isolierten Stellung der  $\text{Gd}_4\text{O}_{16}$ -Baugruppen ab, so besteht bezüglich der Verknüpfung von sechs  $\text{LnO}_6$ -Prismen zu geschlossenen Vierringen eine erstaunliche Ähnlichkeit zu Verbindungen des  $\text{BaPtLn}_2\text{O}_5$ -Typs [5-7]. In dieser Substanzklasse sind in einem Netz aus  $\text{LnO}_6$ -Prismen ebenfalls Prismenvierringe vorhanden.

Bemerkenswert ist ferner, daß sowohl in  $\text{Ba}_5\text{Mn}_4\text{Nd}_8\text{O}_{21}$  als auch in Verbindungen vom  $\text{BaPtLn}_2\text{O}_5$ -Typ der durch trigonale Prismen aufgespannte Hohlraum von  $\text{O}^{2-}$  zentriert ist. Diese Sauerstofflage ist somit würfelförmig von 8  $\text{O}^{2-}$ - sowie zusätzlich oktaedrisch von 4  $\text{Ln}^{3+}$ - und 2  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen koordiniert. Im Oktaeder der koordinierenden Metallionen steht  $\text{Ba}^{2+}$  in den trans-Positionen.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich technische Zusammenarbeit mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56654, des Autors und Zeitschriftenzitats angefordert werden.

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

#### Literatur

- 1 Hk. Müller-Buschbaum und E. Klüver, *Z. anorg. allg. Chem.*, 612 (1992) 21.
- 2 E. Klüver, E. Peters und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.*, im Druck.
- 3 J. A. Campa, E. Gutierrez-Puebla, M. A. Monge, I. Rasines und C. Ruiz Valero, *J. Solid State Chem.*, 95 (1991) 360.
- 4 Hk. Müller-Buschbaum und Ch. Rabbow, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- 5 St. Schiffler und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, 523 (1985) 63.
- 6 St. Schiffler und Hk. Müller-Buschbaum, *Monatsh. für Chemie*, 117 (1986) 465.
- 7 St. Schiffler und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Metals*, 128 (1987) 117.