

Zur Kristallstruktur von $\text{Ba}_3\text{Ln}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} \equiv \text{Dy, Er, Y/Yb}$)

Hk. Müller-Buschbaum und O. Schrandt

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

(Eingegangen am 1. September 1992)

Abstract

Single crystals of $\text{Ba}_3\text{Dy}_4\text{O}_9$ (1), $\text{Ba}_3\text{Er}_4\text{O}_9$ (2) and $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{Yb}_2\text{O}_9$ (3) were prepared by the high temperature CO_2 laser technique. X-ray investigations showed rhombohedral symmetry; the structures are solved with trigonal space group $C_3\bar{4}-R\bar{3}$; 1, $a = 6.129 \text{ \AA}$, $c = 25.282 \text{ \AA}$; 2, $a = 6.086 \text{ \AA}$, $c = 25.077 \text{ \AA}$; 3, $a = 6.077 \text{ \AA}$, $c = 25.014 \text{ \AA}$; $Z = 3$. All compounds belong to the $\text{Ba}_3\text{Yb}_4\text{O}_9$ type. The Ln positions of compound 3 are statistically occupied by Y^{3+} and Yb^{3+} . This structure type is characterized by $\text{Ln}(2)\text{O}_6$ and $\text{Ln}(4)\text{O}_6$ octahedral planes and two-dimensional Kagome nets formed by $\text{Ln}(1)$ and $\text{Ln}(3)$.

Zusammenfassung

Einkristalle von $\text{Ba}_3\text{Dy}_4\text{O}_9$ (1), $\text{Ba}_3\text{Er}_4\text{O}_9$ (2) und $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{Yb}_2\text{O}_9$ (3) wurden mit Hochtemperaturreaktionen (CO_2 -Laser-Technik) dargestellt. Röntgenographische Untersuchungen führten zu rhomboedrischer Symmetrie. Die Kristallstrukturen wurden in der trigonalen Raumgruppe $C_3\bar{4}-R\bar{3}$ gelöst. 1, $a = 6,129 \text{ \AA}$, $c = 25,282 \text{ \AA}$; 2, $a = 6,086 \text{ \AA}$, $c = 25,077 \text{ \AA}$; 3, $a = 6,077 \text{ \AA}$, $c = 25,014 \text{ \AA}$; $Z = 3$. Alle Verbindungen gehören zum $\text{Ba}_3\text{Yb}_4\text{O}_9$ -Typ. Die mit Ln^{3+} besetzten Punktlagen von Verbindung 3 sind mit Y^{3+} und Yb^{3+} statistisch besetzt. Dieser Strukturtyp ist durch $\text{Ln}(2)\text{O}_6$ - und $\text{Ln}(4)\text{O}_6$ -Oktaederschichten und zweidimensionale Kagome-Netze um $\text{Ln}(1)$ und $\text{Ln}(3)$ charakterisiert.

1. Einleitung

Mit den schweren Lanthanoidoxiden bildet Bariumoxid anstelle des Calciumferrat(III)-Typs Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Ba}_3\text{Ln}_4\text{O}_9$. Diese sind sowohl bei hohen als auch bei tieferen Temperaturen stabil und schmelzen kongruent. Mit Oxiden der großvolumigen Ln^{3+} -Ionen reagiert Strontiumoxid unter Bildung metastabiler Oxide der gleichen Bruttoformel $\text{Sr}_3\text{Ln}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} \equiv \text{La, Pr, Nd, La/Sm}$) [1–3]. Untersuchungen an der ersten an Einkristallen aufgeklärten Substanz ($\text{Ba}_3\text{Yb}_4\text{O}_9$) [4] führten zu einem neuen Strukturtyp, der später an weiteren Verbindungen [5–7] bestätigt wurde. Das auffälligste Merkmal dieses Bau- typs ist die Verknüpfung von LnO_6 -Oktaedern zu Schichten und die Bildung von Kagome-Netzen aus LnO_6 -Prismen. Eine der mit Ba^{2+} besetzten Punktlagen zeigt ein seltenes einseitig offenes Polyeder aus $6+3 \text{ O}^{2-}$ -Ionen. Die letzten untersuchten stabilen Oxometallate der Formel $\text{Ba}_3\text{Ln}_4\text{O}_9$ zeigten, daß die ältere Auffassung einer stark gestreckten kuboktaedrischen Koordination um Ba^{2+} nicht haltbar ist [7]. Es erschien jedoch wichtig, insbesondere diesen Punkt an weiteren Verbindungen zu überprüfen. Ferner blieb bisher offen, ob der Einbau

von zwei verschiedenen Ln^{3+} -Ionen geordnet oder statistisch in die Oktaederschichten bzw. Kagome-Netze erfolgt.

2. Synthese von $\text{Ba}_3\text{Ln}_4\text{O}_9$ -Einkristallen ($\text{Ln} \equiv \text{Dy (1), Er (2), Y/Yb (3)}$) mit röntgenographischer Untersuchung

Zur Synthese von Einkristallen metastabiler Stoffe der Zusammensetzung $\text{Ba}_3\text{Ln}_4\text{O}_9$ aus Schmelzen müssen hohe Temperaturen erreicht werden. Phasenuntersuchungen im System $\text{BaO}-\text{Yb}_2\text{O}_3$ [4] belegen, daß diese Verbindungen oberhalb von 2000°C ein Dystektikum aufweisen. Die Ausgangsstoffe Ln_2O_3 ($\text{Ln} \equiv \text{Dy, Er, Yb/Y}$): BaCO_3 wurden im Verhältnis 2:4 innig vermengt, zu Tabletten verpreßt und diese zunächst bei 1000°C , 24 h getempert. Danach wurden die gesinterten Produkte mit CO_2 -Laser-Technik bis zum Erschmelzen der Oberfläche langsam aufgeheizt. Nach 1,2 h Reaktionszeit wurde die Energiezufuhr innerhalb von 2 h langsam und gleichmäßig bis auf Raumtemperatur abgesenkt. Im Übergangsbereich zwischen erschmolzener und fester Phase fanden sich hellblaue (1), hellrote (2) und

farblose (3) Einkristalle, die mechanisch aus dem erstarren Schmelzregulus abgetrennt werden konnten. Die kristallographischen Daten wurden mit Filmmethoden und Vierkreisdiffraktometermessungen bestimmt. Sie sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Verfeinerung der Atomparameter erfolgte mit dem Programm SHELX-76 [8]. Die endgültigen Werte sind Tabelle 2 zu entnehmen. Mit diesen Daten berechnen sich die in Tabelle 3 wiedergegebenen interatomaren Abstände. An einzelnen Kristallen wurden analytische Untersuchungen mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie durchgeführt (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000).

3. Diskussion

Die Röntgenstrukturanalysen zeigen, daß die drei Verbindungen 1–3 zum $\text{Ba}_3\text{Yb}_4\text{O}_9$ -Typ gehören. Eine Beschreibung der Kristallstruktur erfolgte an anderen Stellen [5–7]. Bei den älteren Untersuchungen [5, 6] war zunächst für Ba(2) ein geschlossenes Polyeder mit der Koordinationszahl CN=12 angenommen worden. Wie sich später herausstellte [7] sind drei O^{2-} -Ionen eindeutig weit entfernt, so daß sie nicht mehr zur Koordinationssphäre von Ba(2) zählen. Die Koordination von Ba(2) verändert sich zu einer einseitig offenen, mit der CN=9. Dieser Sachverhalt wurde an den Stoffen 1–3 überprüft und kann hier bestätigt werden. Zur Veranschaulichung dieser ungewöhnlichen Koordination sei auf Abb. 1 verwiesen. Diese zeigt, daß trigonale Prismen um die Ln^{3+} -Ionen über Längskanten zu einem zweidimensionalen $^2[\text{LnO}_3]$ -Netz verknüpfen. Es entsteht ein Kagome-Netz, über dessen offenen O^{2-} -Sechsringen auf beiden Seiten des Netzes

Ba^{2+} -Ionen fixiert sind. Ba^{2+} ist zusätzlich durch drei O^{2-} -Ionen koordiniert, so daß eine (6+3)-Koordination resultiert. Diese kann als Fragment eines Kuboktaeders aufgefaßt werden. Für jedes einzelne Ba^{2+} -Ion entsteht so ein einseitig offenes Polyeder. Die in Abb. 1 dargestellte Polyederschicht kann jedoch auch aus in sich geschlossenen $\text{Ba}_2\text{Ln}_6\text{O}_{30}$ -Makropolyedern zusammengesetzt werden. Einseitige offene (6+3)-Koordinationsum Ba^{2+} wurden auch an anderen Oxometallaten [9–14] beobachtet.

Die Ln^{3+} -Ionen sind im $\text{Ba}_3\text{Yb}_4\text{O}_9$ -Typ unterschiedlich koordiniert. Zwei Punktlagen zeigen oktaedrische, zwei weitere die in Abb. 1 dargestellte trigonal prismatische Koordination. Dies ist für Lanthanoidionen nicht ungewöhnlich, wenn beachtet wird, daß die großen Ionen mehr zur trigonal prismatischen (hexagonale A-Form der Oxide Ln_2O_3) und die kleineren zur oktaedrischen (C-Form der Oxide Ln_2O_3) neigen. Mit der Substanz 3 wurde untersucht, ob eine geordnete Metallverteilung mit Yb^{3+} in oktaedrischer und Y^{3+} in trigonal prismatischer Koordination vorliegt. Dies ist nicht der Fall. Die im Streuvermögen sich deutlich unterscheidenden Metallionen sind in 3 statistisch auf die verschiedenen Polyeder verteilt. Folgt man den verfeinerten Besetzungs faktoren, so ist die Verteilung jedoch keine total statistische, sondern für die vier Punktlagen recht unterschiedlich (vergl. Tabelle 2). Eine Abhängigkeit der Polyederbesetzung vom Ionenradius, der sich hier nur wenig unterscheidenden Ln^{3+} -Ionen, ist nicht zu erkennen. Experimente mit stärker differierenden Ionenradien, wie zum Beispiel La^{3+} und Yb^{3+} zeigen, daß dieser Bautyp nicht entsteht, da Konkurrenzverbindungen vom Calciumferrattyp (BaLn_2O_4) bzw. Perowskite (LaLnO_3) die Bildung von $\text{Ba}_3\text{Ln}_4\text{O}_9$ unterdrücken.

TABELLE 1. Kristallographische Daten^a und Meßbedingungen für $\text{Ba}_3\text{Dy}_4\text{O}_9$ (1), $\text{Ba}_3\text{Er}_4\text{O}_9$ (2) und $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{Yb}_2\text{O}_9$ (3)

	1	2	3
Gitterkonstanten (Å)	$a = 6,129(1)$ $c = 25,282(6)$ 822,4 $hkl: -h+k+l=3n; 000l: l=3n$ C_3^4-R3	$6,086(2)$ $25,077(8)$ 802,96 $000l: l=3n$ Vierkreisdiffraktometer Siemens AED2 Mo K α , Feinfokus/Graphit $5^\circ < \theta < 70^\circ$ $\Omega/2\theta$; background/peak/background; variable Schrittweite Polarisations- u. Lorentzfaktor, empirische Absorptionskorrektur DIFABS	$6,077(1)$ $25,014(9)$ 799,9 $000l: l=3n$ Vierkreisdiffraktometer Siemens AED2 Mo K α , Feinfokus/Graphit $5^\circ < \theta < 70^\circ$ $\Omega/2\theta$; background/peak/background; variable Schrittweite Polarisations- u. Lorentzfaktor, empirische Absorptionskorrektur DIFABS
Zellvolumen (Å ³)	822,4	802,96	799,9
Auslöschungsbedingungen			
Raumgruppe			
Diffraktometer			
Strahlung/Monochromator			
2 θ -Bereich			
Meßmodus			
Korrekturen			
Anzahl symmetrieeunabhängiger Reflexe	651	642	606
Anzahl der verwendeten Reflexe	309 ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	439 ($F_o > 2\sigma(F_o)$)	244 ($F_o > 6\sigma(F_o)$)
Anzahl der Parameter	26	26	30
Gütefaktor bei isotroper Verfeinerung der Temperatur-Faktoren	$R_w = 0,029^b$ $w = 0,7512/\sigma^2(F_o)$	0,049 1,1244/ $\sigma^2(F_o)$	0,058 2,5237/ $\sigma^2(F_o)$

^aStandardabweichungen in Klammern. ^b $R_w = \sum w^{1/2}(|F_o| - |F_c|)/\sum w^{1/2}|F_o|$.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage VAX 8550 der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [15, 16] erstellt.

TABELLE 2. Atomparameter^a für $\text{Ba}_3\text{Dy}_4\text{O}_9$ (1), $\text{Ba}_3\text{Er}_4\text{O}_9$ (2) und $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{Yb}_2\text{O}_9$ (3). In der Raumgruppe C_3^4-R3 sind folgende Punktlagen besetzt

Atom	Lage	x	y	z	B (Å ²)
1					
Ba1	(3a)	0,00	0,00	0,00	0,77(13)
Ba2	(3a)	0,00	0,00	0,1626(3)	0,52(12)
Ba3	(3a)	0,00	0,00	0,5725(5)	0,80(10)
Dy1	(3a)	0,00	0,00	0,4244(5)	0,15(10)
Dy2	(3a)	0,00	0,00	0,8622(5)	0,87(12)
Dy3	(3a)	0,00	0,00	0,7370(5)	0,62(12)
Dy4	(9b)	0,00	0,00	0,2974(5)	0,16(11)
O1	(9b)	0,910(2)	0,665(2)	0,246(1)	0,60(17)
O2	(9b)	0,979(2)	0,407(2)	0,136(1)	1,16(17)
O3		0,022(2)	0,441(2)	0,030(1)	0,70(17)
2					
Ba1	(3a)	0,00	0,00	0,00	0,91(13)
Ba2	(3a)	0,00	0,00	0,1633(3)	0,75(12)
Ba3	(3a)	0,00	0,00	0,5767(6)	0,91(9)
Er1	(3a)	0,00	0,00	0,4290(5)	0,60(10)
Er2	(3a)	0,00	0,00	0,8615(6)	0,97(11)
Er3	(3a)	0,00	0,00	0,7425(5)	0,71(10)
Er4	(3a)	0,00	0,00	0,2992(6)	0,16(8)
O1	(9b)	0,897(3)	0,663(3)	0,249(1)	1,09(20)
O2	(9b)	0,992(3)	0,417(3)	0,139(1)	1,36(20)
O3	(9b)	0,009(3)	0,419(3)	0,030(1)	1,45(20)
3					
Ba1	(3a)	0,00	0,00	0,00	0,22(22)
Ba2	(3a)	0,00	0,00	0,1639(9)	1,23(28)
Ba3	(3a)	0,00	0,00	0,5760(13)	0,80(23)
M1 ^b	(3a)	0,00	0,00	0,4230(13)	0,81(26)
M2 ^c	(3a)	0,00	0,00	0,8631(11)	0,23(18)
M3 ^d	(3a)	0,00	0,00	0,7371(14)	0,82(29)
M4 ^e	(3a)	0,00	0,00	0,3007(14)	0,72(30)
O1	(9b)	0,903(5)	0,677(5)	0,245(2)	1,04(37)
O2	(9b)	0,001(5)	0,427(5)	0,138(2)	0,81(37)
O3	(9b)	0,048(5)	0,406(5)	0,026(3)	2,05(38)

^aStandardabweichungen in Klammern; ^b $\text{M1} \equiv 0,46\text{Y} + 0,54\text{Yb}$;

^c $\text{M2} \equiv 0,21\text{Y} + 0,79\text{Yb}$; ^d $\text{M3} \equiv 0,69\text{Y} + 0,31\text{Yb}$; ^e $\text{M4} \equiv 0,63\text{Y} + 0,37\text{Yb}$.

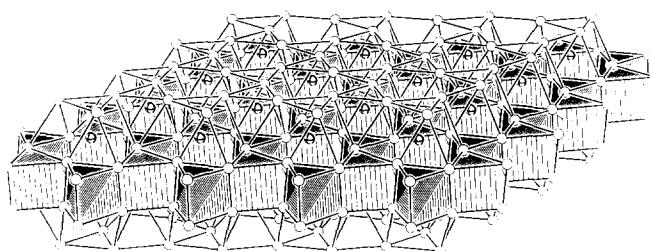


Abb. 1. Perspektivische Darstellung eines Kagome-Netzes in Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Ba}_3\text{Ln}_4\text{O}_9$, mit angrenzenden Ba^{2+} -Ionen (Kugel mit Kreuz). Die trigonalen Prismen um Ln^{3+} sind schraffiert. Offene Kugel, O^{2-} .

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für Wissenschaftlich Technische Zusammenarbeit m.b.H., W-7514 Eggenstein-

TABELLE 3. Interatomare Abstände^a (Å) für $\text{Ba}_3\text{Dy}_4\text{O}_9$ (1), $\text{Ba}_3\text{Er}_4\text{O}_9$ (2) und $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{Yb}_2\text{O}_9$ (3)

1
Ba ₁ –O ₃ 2,744(15) (3×); 3,576(15) (3×)
O ₁ 2,863(20) (3×)
Ba ₂ –O ₂ 2,647(16) (3×); 3,635(15) (3×)
O ₁ 2,799(21) (3×)
O ₃ 4,269(21) (3×)
Ba ₃ –O ₁ 2,596(14) (3×); 3,542(14) (3×)
O ₂ 3,255(23) (3×)
O ₃ 3,684(24) (3×)
Dy ₁ –O ₂ 2,254(17) (3×)
O ₃ 2,304(20) (3×)
Dy ₂ –O ₁ 2,218(18) (3×)
O ₂ 2,295(21) (3×)
Dy ₃ –O ₃ 2,190(17) (3×)
O ₂ 2,402(22) (3×)
Dy ₄ –O ₁ 2,260(19) (3×)
O ₃ 2,381(20) (3×)
2
Ba ₁ –O ₃ 2,637(19) (3×); 3,637(18) (3×)
O ₁ 2,772(27) (3×)
Ba ₂ –O ₂ 2,631(19) (3×); 3,572(18) (3×)
O ₁ 2,809(28) (3×)
O ₃ 4,183(30) (3×)
Ba ₃ –O ₁ 2,645(17) (3×); 3,442(17) (3×)
O ₂ 3,207(30) (3×)
O ₃ 3,550(33) (3×)
Er ₁ –O ₂ 2,160(20) (3×)
O ₃ 2,424(27) (3×)
Er ₂ –O ₁ 2,240(24) (3×)
O ₂ 2,259(25) (3×)
Er ₃ –O ₃ 2,194(23) (3×)
O ₂ 2,385(26) (3×)
Er ₄ –O ₁ 2,220(24) (3×)
O ₃ 2,409(27) (3×)
3
Ba ₁ –O ₃ 2,422(34) (3×); 3,822(34) (3×)
O ₁ 2,882(48) (3×)
Ba ₂ –O ₂ 2,673(33) (3×); 3,544(32) (3×)
O ₁ 2,676(52) (3×)
O ₃ 4,164(58) (3×)
Ba ₃ –O ₁ 2,646(31) (3×); 3,433(31) (3×)
O ₂ 3,181(35) (3×)
O ₃ 3,617(60) (3×)
M ₁ ^b –O ₂ 2,169(39) (3×)
O ₃ 2,302(51) (3×)
M ₂ ^c –O ₁ 2,216(40) (3×)
O ₂ 2,334(43) (3×)
M ₃ ^d –O ₃ 2,403(42) (3×)
O ₂ 2,480(48) (3×)
M ₄ ^e –O ₁ 2,231(48) (3×)
O ₃ 2,219(50) (3×)

^aStandardabweichungen in Klammern; ^bM1–M4, siehe Fußnote Tabelle 2.

Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56663, 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 A. R. Schulze und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **461** (1980) 48.
- 2 A. R. Schulze und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **471** (1980) 59.
- 3 A. Boehlke und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **553** (1987) 212.
- 4 L. M. Lopato, *Ceramurgia Int.*, **2** (1976) 18.
- 5 J. Krüger und Hk. Müller-Buschbaum, *Rev. Chim. Miner.*, **20** (1983) 456.
- 6 J. Krüger und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **512** (1984) 59.
- 7 M. Scheikowski und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **591** (1990) 181.
- 8 G.-M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination, Version 1.1.1976*, University of Cambridge, 1976.
- 9 W. Gutau und Hk. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **25** (1988) 231.
- 10 W. Gutau und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **584** (1990) 7.
- 11 W. Gutau und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, **159** (1990) 223.
- 12 M. Abed und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **591** (1990) 174.
- 13 R. V. Shpanchenko, E. V. Antipov, L. N. Lykova und L. M. Kovba, *Vestn. Mosk. Unta Ser. 2 Chem.*, **31** (1990) 555.
- 14 E. V. Antipov, R. V. Shpanchenko, L. N. Lykova und L. M. Kovba, *Kristallographia*, **35** (1990) 213.
- 15 C. K. Johnson, *Rep. ORNL-3794*, 1965 (Oak Ridge National Laboratory, TN).
- 16 K.-B. Plötz, *Dissertation*, Universität Kiel, 1982.