

Ein gemischvalentes Oxometallat mit Cr³⁺ anstelle von Ti³⁺: Ba₂Ti₄⁴⁺Cr₂O₁₃

A Mixed Valen Oxometallate with Cr³⁺ Instead of Ti³⁺ : Ba₂Ti₄⁴⁺Cr₂O₁₃

S. Möhr, Hk. Müller-Buschbaum*

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

Z. Naturforsch. **49b**, 911–914 (1994); eingegangen am 17. Februar 1994

Barium, Titanium, Chromium, Oxide, Crystal Structure

Single crystals of Ba₂Ti₄⁴⁺Cr₂O₁₃ were prepared by CO₂-LASER high temperature reactions and investigated by X-ray work. The compound crystallizes with monoclinic symmetry, $a = 15.0185$, $b = 3.9419$, $c = 9.0764 \text{ \AA}$, $\beta = 98.137^\circ$, $Z = 2$. Ba₂Ti₄Cr₂O₁₃ is isotypic to Na₂Ti₆O₁₃. The crystal structure is discussed with respect to ordered or disordered distributions of Ti⁴⁺ and Cr³⁺ using calculations of Coulomb terms of lattice energy. It is shown, that the stability of this structure type will be decreased by replacement of Na⁺ by ions with higher oxidation states.

1. Einleitung

Die Chemie der Oxotitanate ist wegen der Fülle an synthetisierten Verbindungen und Phasen schwer überschaubar. So sollen hier nur jene Substanzen aufgeführt werden, die in direktem Bezug zur Kristallchemie der Oktaederblockstrukturen stehen. Bei den Akalimetall-Oxotitanaten wurden diese zum Beispiel an Na₂Ti₆O₁₃ [1, 2], Rb₂Ti₆O₁₃ [1, 3], K₂Ti₆O₁₃ [3], Na₂Ti₈O₁₇ [4], K₂Ti₈O₁₇ [5, 6], K₃Ti₈O₇ [7], Na₂Ti₃O₇ [8], Rb_xMn_xTi_{2-x}O₄ [9], Na₂Ti₇O₁₅ [4] beobachtet. Aufgeführt seien auch Na₄Ti₅O₁₂ [10], NaTi₈O₁₃ [11] und die Phasen A_xTi₈O₁₆ mit A = K⁺, $x = 1,28$ [12] oder A = Cs⁺, $x = 1,062$ bis 1,36 [13, 14]. Einige der zitierten Stoffe enthalten Titan in den Oxidationsstufen Ti⁴⁺ und Ti³⁺, womit bei gleichem Gehalt an Sauerstoff die unterschiedlichen Mengen an Alkalimetall erklärt werden können (z. B. Na₂Ti₈⁴⁺O₁₇ und K₃Ti₇⁴⁺Ti³⁺O₁₇). Der Wechsel in der Valenz des Titans lässt auch den partiellen oder totalen Ersatz der Alkali- gegen die Erdalkalimetallionen verstehen. Als Beispiele für teilweisen Ersatz seien genannt Na_{1,7}Ba_{0,45}Ti_{5,85}O₁₃ [15], K_{0,58}Ba_{0,36}Ti₆O₁₃ [16], Cs_xBa_{0,41}Ti₈O₁₆ (mit $x = 0,4$ bis 0,8) [17], Li_{1,12}Ba_{1,12}Ti_{6,88}O₁₆ [18] und Li₃Ba₂Ti_{9,25}O₂₂ [19]. Der vollständige Ersatz von Alkali- gegen Erdalkalimetallionen ist in den Substanzen BaTi₆O₁₃ [20],

Ba₂Ti_{5,5}O₁₃ [21], Ba₂Ti₆O₁₃ [22, 23], BaTi₈O₁₆ [24], Ba_xTi₈O₁₆ ($x = 0,8$ [25], 1,07; 1,31 [26]) realisiert.

Somit leiten sich Ba₂Ti_{5,5}O₁₃ und Ba₂Ti₆O₁₃ formal von Na₂Ti₆O₁₃ ab, indem die Na⁺- gegen Ba²⁺-Ionen ersetzt werden. Der Überschuss an positiver Ladung wird entweder durch ein Defizit im Bereich der oktaedrisch koordinierten Ti⁴⁺-Ionen (Ba₂Ti_{5,5}O₁₃) oder einen partiellen Valenzwechsel zu Ti³⁺ (Ba₂Ti₆O₁₃) ausgeglichen. Die Literaturübersicht zeigt ferner, daß bisher in keinem Falle Ti³⁺ gegen ein anderes valenzstables Metallion ersetzt wurde. Alle Variationen in der Zusammensetzung beziehen sich auf die Metallionen in den Tunnelpositionen.

Der folgende Beitrag berichtet über den Ersatz von Ti³⁺ gegen Cr³⁺ in Ba₂Ti₄Cr₂O₁₃.

2. Darstellung von Ba₂Ti₄Cr₂O₁₃-Einkristallen und deren Röntgenstrukturuntersuchung

Die Ausgangsstoffe BaO (aus Ba(OH)₂·8H₂O, Merck, p.a.), TiO₂ (Aldrich, p.a.) und Cr₂O₃ (aus (NH₄)₂Cr₂O₇, Merck, p.a. wurden im Verhältnis 2:4:1 innig vermengt und mit CO₂-LASER-Energie bis zu einer Oberflächentemperatur von 2000 °C erhitzt. Es bildete sich ein schwarzer Schmelzkörper, aus dem schwarze Einkristalle mechanisch abgetrennt wurden. Diese sind beständig gegen Luft und Feuchtigkeit. Die analytische Untersuchung erfolgte mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenz (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000), unter Anwendung standardfreier Meßtechnik. Die ermit-

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

Tab. I. Kristallographische Daten und Meßbedingungen für Ba₂Ti₄Cr₂O₁₃ mit Standardabweichungen in Klammern.

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C _{2h} ³ -C2/m
Elementarzellabmessungen	$a = 15,0185(2)$ Å $b = 3,9419(1)$ Å $c = 9,0764(2)$ Å $531,93(2)$ Å ³
Zellvolumen	
Formeleinheiten pro EZ	2
Diffraktometer	4-Kreis, Siemens AED 2
Strahlung/Monochromator	MoK _α /Graphit
2θ-Bereich	5–70°
Abtastung	Ω/2θ
Korrekturen	Untergrund, Polarisations- u. Lorentzfaktor
Anzahl vermessener Reflexe	2341
Symmetrieeinabhängige Reflexe	1506
Berücksichtigte Reflexe	808 ($F_o > 3\sigma(F_o)$)
Berücksichtigte Reflexe	714 ($F_o > 6\sigma(F_o)$)
Anzahl der Parameter	35
Gütfaktoren ($F_o > 3\sigma(F_o)$)	$R = 0,098, R_w = 0,081$ $w = 5,1909/\sigma^2(F_o)$
($F_o > 6\sigma(F_o)$)	$R = 0,072, R_w = 0,063$ $w = 1,4141/\sigma^2(F_o)$ $R_w = \sum w^{1/2} F_o - F_c / \sum w^{1/2} F_o $

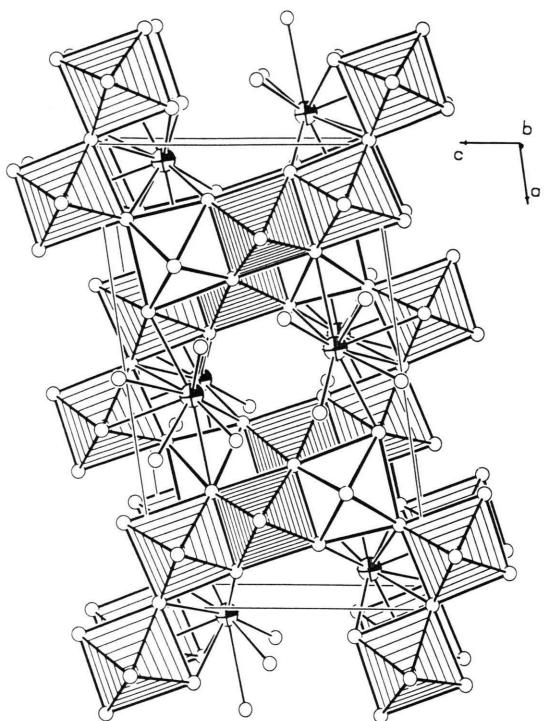


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Polyederverknüpfung in Ba₂Ti₄Cr₂O₁₃ mit Blick längs [010]. Die Oktaeder um M(1) sind eng und um M(2) weit schraffiert. Das Polyeder um M(3) ist ohne Schraffur gezeichnet. Große Kugel mit Segment = Ba²⁺, kleine offene Kugel = O²⁻. Die Abmessungen der Elementarzelle sind eingezeichnet.

Tab. II. Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren für Ba₂Ti₄Cr₂O₁₃ (Standardabweichungen in Klammern). In der Raumgruppe C_{2h}³-C2/m besetzen alle Atome die Punktlage (4i), O(1) die Lage (2a).

Atom	x	y	z	B [Å ²]
Ba	0,4486(1)	0,0	0,2229(1)	0,81(1)
M(1)*	0,1688(2)	0,0	0,4432(2)	0,70(2)
M(2)*	0,1221(2)	0,0	0,0990(2)	0,69(2)
M(3)*	0,2471(2)	0,0	0,7759(2)	0,81(2)
O1	0,0	0,0	0,0	0,99(2)
O2	0,240(0)	0,0	0,247(0)	1,02(2)
O3	0,069(0)	0,0	0,300(0)	0,81(2)
O4	0,129(0)	0,0	0,619(0)	1,05(2)
O5	0,371(0)	0,0	0,887(0)	1,02(2)
O6	0,172(0)	0,0	0,916(0)	1,07(2)
O7	0,299(0)	0,0	0,570(0)	0,31(2)

* Besetzt mit 2,667 Ti⁴⁺ + 1,333 Cr³⁺.

telte Zusammensetzung stimmt mit der röntgenographisch ermittelten Bruttoformel Ba₂Ti₄Cr₂O₁₃ gut überein.

Die röntgenographische Untersuchung erfolgte mit Weissenberg- und Precessionsaufnahmen sowie Vierkreisdiffraktometermessungen. Tab. I stellt die Meßbedingungen und kristallographischen Daten zusammen. Die systematisch beobachtbaren Reflexe führten zur bekannten Raumgruppe von Ba₂Ti₆O₁₃, so daß die Parameter direkt verfeinert werden konnten. Alle Berechnun-

Tab. III. Interatomare Abstände [Å] für Ba₂Ti₄Cr₂O₁₃ mit Standardabweichungen in Klammern.

Ba	-O3	2,699(1)	2x	M(3)-O6	1,815(3)
	-O4	2,788(1)	2x	-O5	1,987(3)
	-O6	2,848(1)	2x	-O2	1,994(0) 2x
	-O1	3,003(1)	2x	-O4	2,112(2)
	-O5	3,017(1)		-O7	2,124(2)
	-O5	3,106(1)			
	-O2	3,171(2)		M(1)-M(1)	3,191(4) 2x
				-M(2)	3,104(3)
M(1)	-O4	1,781(2)		-M(3)	3,082(3)
	-O3	1,840(2)		-M(3)	3,185(3) 2x
	-O7	2,037(1) 2x			
	-O7	2,124(3)		M(2)-M(2)	3,849(5)
	-O2	2,203(2)		-M(2)	3,942(0) 2x
				-M(3)	3,699(3)
M(2)	-O6	1,916(2)		M(3)-M(3)	3,942(0) 2x
	-O1	1,925(3)			
	-O5	1,977(0) 2x			
	-O2	2,066(2)			
	-O3	2,092(2)			

gen wurden mit dem Programm SHELX-76 [27] durchgeführt. Die Berechnung anisotroper Temperaturfaktoren ist nicht instruktiv, da die Schwingungsellipsoide nur wenig von der Kugelsymmetrie abweichen. Dies trifft auch für den Gütefaktor bei anisotroper Verfeinerung zu. Die endgültigen Parameter sind in Tab. II wiedergegeben. Mit diesen Werten berechnen sich die in Tab. III aufgelisteten wichtigsten interatomaren Abstände.

3. Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß Ba₂Ti₄Cr₂O₁₃ isotyp zu Na₂Ti₆O₁₃ bzw. Ba₂Ti₆O₁₃ ist. Dies bedeutet, daß Ti⁴⁺ und Cr³⁺ das in Abb. 1 gezeichnete Oktaedergerüst besetzen. Wegen des nahezu gleichen Streuvermögens gegenüber Röntgenstrahlen sind Ti⁴⁺ und Cr³⁺ nicht zu unterscheiden, so daß die drei Punktlagen mit diesen Ionen statistisch besetzt werden müssen. Der Frage nach einer geordneten Verteilung von Ti⁴⁺ und Cr³⁺ auf die in Tab. II mit M(1)–M(3) gekennzeichneten Punktlagen wurde mit Berechnungen der Coulomb-Terme der Gitterenergie nach dem MAPLE-Konzept [28, 29] nachgegangen. Eine Zusammenstellung der berechneten Werte gibt Tab. IV wieder. Diese zeigt, daß die in der ersten Spalte für eine statistische Verteilung von Ti⁴⁺ und Cr³⁺ aufgeführten Werte und solche für eine geordnete Besetzung der Punktlage M(3) mit Cr³⁺ die ausgewogensten *MAPLE-Werte aufweisen. Für eine Zuordnung von Cr³⁺ auf die Lage M(3) sprechen die relativ kurzen Metall–Metall-Abstände zu den Lagen M(1) und zu M(2), d. h. eine Ionenladung von Cr³⁺ auf dieser Position verringert am stärksten die abstoßende Coulombwechselwirkung zu

Ti⁴⁺ auf den Lagen M(1) und M(2). Für eine geordnete Verteilung von Ti⁴⁺ und Cr³⁺ sprechen auch die Metall–Sauerstoff-Abstände. Das Oktaeder um die Lage M(3) ist geringfügig größer als jene um die Lagen M(1) und M(2).

Ein bemerkenswerter Gesichtspunkt ist der Einfluß auf die Coulomb-Wechselwirkungen und damit auf die Gitterenergie bedingt durch den Austausch von Na⁺ in Na₂Ti₆O₁₃ gegen höher geladene Ionen. Hierzu werden in Tab. IV die Coulomb-Energien der bekannten Verbindungen Na₂Ti₆O₁₃ und Ba₂Ti₄⁴⁺Ti₂³⁺O₁₃ (bzw. Ba₂Ti₄Cr₂O₁₃) den hypothetischen Stoffen La₂Ti₂⁴⁺Ti₄³⁺O₁₃ und Th₂Ti₆³⁺O₁₃ gegenübergestellt. Bei gleichem Aufbau ändern sich nur die Ionenladungen der Tunnel- und Oktaederpositionen, so daß die berechneten Coulomb-Energien miteinander vergleichbar sind. Es zeigt sich, daß die Kombination Na⁺ mit Ti⁴⁺ mit 81738 kJ/mol den größten, alle anderen in der genannten Reihenfolge kleinere Werte 77583 kJ/mol (Ba²⁺, Ti^{3,67+}), 74535 kJ/mol (La³⁺, Ti^{3,33+}) und 72594 kJ/mol (Th⁴⁺, Ti³⁺) aufweisen.

Alle Rechnungen wurden auf der Rechenanlage IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [30, 31] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58179 angefordert werden.

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

Tab. IV. Punktlagenbezogene Coulomb-Terme der Gitterenergie nach dem MAPLE-Konzept für BaTi₄⁴⁺Cr₂³⁺O₁₃. Die *MAPLE-Werte sind auf die Ladung eins normiert.

Atom	Ladg.	*MAPLE	Ladg.	*MAPLE	Ladg.	*MAPLE	Ladg.	*MAPLE
Ba	+2,0	119,9	+2,0	116,0	+2,0	125,5	+2,0	118,2
M(1)	+3,67	125,3	+3,0	146,7	+4,0	113,7	+4,0	120,9
M(2)	+3,67	126,5	+4,0	116,0	+3,0	144,2	+4,0	123,9
M(3)	+3,67	120,3	+4,0	116,0	+4,0	116,4	+3,0	131,6
O1	-2,0	125,7	-2,0	146,8	-2,0	93,7	-2,0	136,7
O2	-2,0	168,4	-2,0	172,8	-2,0	175,6	-2,0	156,9
O3	-2,0	128,2	-2,0	118,3	-2,0	127,5	-2,0	138,7
O4	-2,0	129,9	-2,0	112,2	-2,0	147,9	-2,0	129,5
O5	-2,0	152,8	-2,0	173,4	-2,0	132,6	-2,0	152,3
O6	-2,0	142,6	-2,0	165,3	-2,0	131,2	-2,0	131,2
O7	-2,0	161,2	-2,0	130,9	-2,0	187,1	-2,0	165,5

- [1] S. Andersson, A. D. Wadsley, *Acta Crystallogr.* **15**, 195 (1962).
- [2] M. Hervieu, G. Desgardin, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **30**, 375 (1979).
- [3] H. Cid-Dresdner, M. J. Buerger, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **117**, 411 (1962).
- [4] A. D. Wadsley, W. G. Mumme, *Acta Crystallogr.* **B 24**, 392 (1968).
- [5] T. Sasaki, Y. Fujiki, *J. Solid State Chem.* **83**, 45 (1989).
- [6] T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Fujiki, Y. Kitami, M. Yokoyama, *J. Solid State Chem.* **92**, 537 (1991).
- [7] J. A. Watts, *J. Solid State Chem.* **1**, 319 (1970).
- [8] S. Andersson, A. D. Wadsley, *Acta Crystallogr.* **14**, 1245 (1961).
- [9] A. F. Reid, W. G. Mumme, A. D. Wadsley, *Acta Crystallogr.* **B 24**, 1228 (1968).
- [10] R. Werthmann, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **519**, 117 (1984).
- [11] J. Akimoto, H. Takei, *J. Solid State Chem.* **90**, 147 (1991).
- [12] T. Vogt, E. Schweda, C. Wüstefeld, J. Strähle, A. K. Cheetham, *J. Solid State Chem.* **83**, 61 (1989).
- [13] E. Fanchon, J. L. Hodeau, J. Vicat, J. A. Watts, *J. Solid State Chem.* **92**, 88 (1991).
- [14] R. W. Cheary, *Acta Crystallogr.* **B 47**, 325 (1991).
- [15] H. Hervieu, P. Germain, G. Desgardin, B. Raveau, *Mater. Res. Bull.* **14**, 267 (1979).
- [16] A. N. Bagshaw, B. H. Doran, A. H. White, A. C. Willis, *Austr. J. Chem.* **30**, 1195 (1977).
- [17] R. W. Cheary, *Acta Crystallogr.* **B 47**, 325 (1991).
- [18] C. Suckut, R. A. Howie, A. R. West, L. M. Torres-Martinez, *J. Material Chem.* **2**, 993 (1992).
- [19] E. Tillmanns, I. Wendt, Z. *Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **144**, 16 (1976).
- [20] E. Tillmanns, *Crystal Structure Comm.* **1**, 1 (1972).
- [21] W. Hofmeister, E. Tillmanns, *Acta Crystallogr.* **B 35**, 1590 (1979).
- [22] J. Schmachtel, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **435**, 243 (1977).
- [23] W. H. Baur, E. Tillmanns, W. Hofmeister, *Crystal Structure Comm.* **11**, 2021 (1982).
- [24] J. Schmachtel, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **35b**, 332 (1980).
- [25] S. B. Xiang, H. F. Fan, X. J. Wu, F. H. Li, Q. Pan, *Acta Crystallogr.* **A 46**, 929 (1990).
- [26] R. W. Cheary, *Acta Crystallogr.* **B 46**, 599 (1990).
- [27] G. M. Sheldrick: Program for Crystal Structure Determination, Vers. 1.1, Cambridge (1976).
- [28] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **78**, 52 (1966).
- [29] R. Hoppe, *Adv. Fluor. Chem.* **6**, 387 (1972).
- [30] C. K. Johnson, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, TN. (1965).
- [31] K.-B. Plötz, Dissertation, Kiel (1982).