

# Ein gemischtvalentes Oxometallat mit $\text{Cr}^{3+}$ anstelle von $\text{Ti}^{3+}$ : $\text{Ba}_2\text{Ti}_4^{4+}\text{Cr}_2\text{O}_{13}$

A Mixed Valent Oxometallate with  $\text{Cr}^{3+}$  Instead of  $\text{Ti}^{3+}$ :  $\text{Ba}_2\text{Ti}_4^{4+}\text{Cr}_2\text{O}_{13}$

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  $\text{Ba}_2\text{Ti}_4^{4+}\text{Cr}_2\text{O}_{13}$  were prepared by  $\text{CO}_2$ -LASER high temperature reactions and investigated by X-ray work. The compound crystallizes with monoclinic symmetry,  $a = 15.0185$ ,  $b = 3.9419$ ,  $c = 9.0764$  Å,  $\beta = 98.137^\circ$ ,  $Z = 2$ .  $\text{Ba}_2\text{Ti}_4\text{Cr}_2\text{O}_{13}$  is isotypic to  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ . The crystal structure is discussed with respect to ordered or disordered distributions of  $\text{Ti}^{4+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  using calculations of Coulomb terms of lattice energy. It is shown, that the stability of this structure type will be decreased by replacement of  $\text{Na}^+$  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 Alkalimetall-Oxotitanaten wurden diese zum Beispiel an  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  [1, 2],  $\text{Rb}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  [1, 3],  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  [3],  $\text{Na}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$  [4],  $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$  [5, 6],  $\text{K}_3\text{Ti}_8\text{O}_7$  [7],  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  [8],  $\text{Rb}_x\text{Mn}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  [9],  $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$  [4] beobachtet. Aufgeführt seien auch  $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  [10],  $\text{NaTi}_8\text{O}_{13}$  [11] und die Phasen  $\text{A}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$  mit  $\text{A} = \text{K}^+$ ,  $x = 1,28$  [12] oder  $\text{A} = \text{Cs}^+$ ,  $x = 1,062$  bis  $1,36$  [13, 14]. Einige der zitierten Stoffe enthalten Titan in den Oxidationsstufen  $\text{Ti}^{4+}$  und  $\text{Ti}^{3+}$ , womit bei gleichem Gehalt an Sauerstoff die unterschiedlichen Mengen an Alkalimetall erklärt werden können (z. B.  $\text{Na}_2\text{Ti}_8^{4+}\text{O}_{17}$  und  $\text{K}_3\text{Ti}_7^{4+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_{17}$ ). 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  $\text{Na}_{1,7}\text{Ba}_{0,45}\text{Ti}_{5,85}\text{O}_{13}$  [15],  $\text{K}_{0,58}\text{Ba}_{0,36}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  [16],  $\text{Cs}_x\text{Ba}_{0,41}\text{Ti}_8\text{O}_{16}$  (mit  $x = 0,4$  bis  $0,8$ ) [17],  $\text{Li}_{1,12}\text{Ba}_{1,12}\text{Ti}_{6,88}\text{O}_{16}$  [18] und  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ti}_{9,25}\text{O}_{22}$  [19]. Der vollständige Ersatz von Alkali- gegen Erdalkalimetallionen ist in den Substanzen  $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$  [20],

$\text{Ba}_2\text{Ti}_{5,5}\text{O}_{13}$  [21],  $\text{Ba}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  [22, 23],  $\text{BaTi}_8\text{O}_{16}$  [24],  $\text{Ba}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$  ( $x = 0,8$  [25],  $1,07$ ;  $1,31$  [26]) realisiert.

Somit leiten sich  $\text{Ba}_2\text{Ti}_{5,5}\text{O}_{13}$  und  $\text{Ba}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  formal von  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ab, indem die  $\text{Na}^+$ - gegen  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen ersetzt werden. Der Überschuß an positiver Ladung wird entweder durch ein Defizit im Bereich der oktaedrisch koordinierten  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen ( $\text{Ba}_2\text{Ti}_{5,5}\text{O}_{13}$ ) oder einen partiellen Valenzwechsel zu  $\text{Ti}^{3+}$  ( $\text{Ba}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ) ausgeglichen. Die Literaturübersicht zeigt ferner, daß bisher in keinem Falle  $\text{Ti}^{3+}$  gegen ein anderes valenzstabiles Metallion ersetzt wurde. Alle Variationen in der Zusammensetzung beziehen sich auf die Metallionen in den Tunnelpositionen.

Der folgende Beitrag berichtet über den Ersatz von  $\text{Ti}^{3+}$  gegen  $\text{Cr}^{3+}$  in  $\text{Ba}_2\text{Ti}_4\text{Cr}_2\text{O}_{13}$ .

## 2. Darstellung von $\text{Ba}_2\text{Ti}_4\text{Cr}_2\text{O}_{13}$ -Einkristallen und deren Röntgenstrukturuntersuchung

Die Ausgangsstoffe  $\text{BaO}$  (aus  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , Merck, p.a.),  $\text{TiO}_2$  (Aldrich, p.a.) und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (aus  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), Merck, p.a. wurden im Verhältnis 2:4:1 innig vermengt und mit  $\text{CO}_2$ -LASER-Energie bis zu einer Oberflächentemperatur von  $2000^\circ\text{C}$  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 (Elektronenmikroskops 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 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>13</sub> mit Standardabweichungen in Klammern.

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

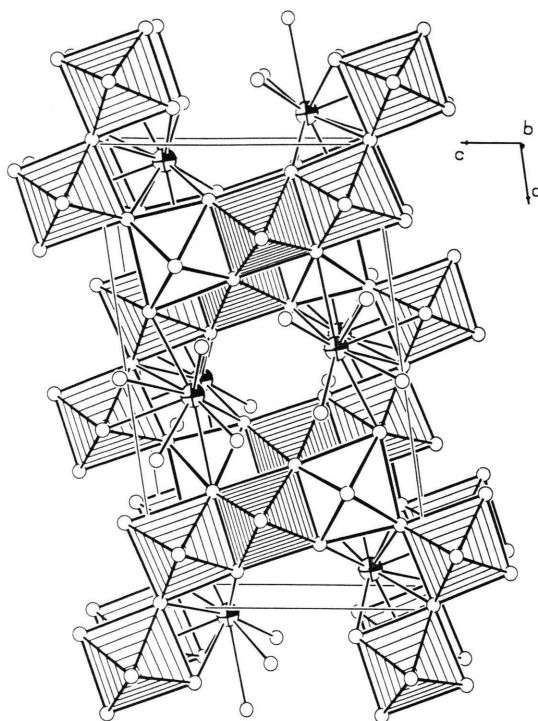
Tab. II. Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren für Ba<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>13</sub> (Standardabweichungen in Klammern). In der Raumgruppe C<sub>2h</sub><sup>3</sup>–C2/m besetzen alle Atome die Punktlage (4i), O(1) die Lage (2a).

Atom	x	y	z	B [Å <sup>2</sup> ]
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)
O 1	0,0	0,0	0,0	0,99(2)
O 2	0,240(0)	0,0	0,247(0)	1,02(2)
O 3	0,069(0)	0,0	0,300(0)	0,81(2)
O 4	0,129(0)	0,0	0,619(0)	1,05(2)
O 5	0,371(0)	0,0	0,887(0)	1,02(2)
O 6	0,172(0)	0,0	0,916(0)	1,07(2)
O 7	0,299(0)	0,0	0,570(0)	0,31(2)

\* Besetzt mit 2,667 Ti<sup>4+</sup> + 1,333 Cr<sup>3+</sup>.

telte Zusammensetzung stimmt mit der röntgenographisch ermittelten Bruttoformel Ba<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>13</sub> 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 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, so daß die Parameter direkt verfeinert werden konnten. Alle Berechnun-

Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Polyederverknüpfung in Ba<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>13</sub> 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 = Ba<sup>2+</sup>, kleine offene Kugel = O<sup>2-</sup>. Die Abmessungen der Elementarzelle sind eingezeichnet.Tab. III. Interatomare Abstände [Å] für Ba<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>13</sub> mit Standardabweichungen in Klammern.

Ba	–O 3	2,699(1)	2×	M(3) – O 6	1,815(3)	
	–O 4	2,788(1)	2×	–O 5	1,987(3)	
	–O 6	2,848(1)	2×	–O 2	1,994(0)	2×
	–O 1	3,003(1)	2×	–O 4	2,112(2)	
	–O 5	3,017(1)		–O 7	2,124(2)	
	–O 5	3,106(1)				
	–O 2	3,171(2)		M(1) – M(1)	3,191(4)	2×
				–M(2)	3,104(3)	
M(1)	–O 4	1,781(2)		–M(3)	3,082(3)	
	–O 3	1,840(2)		–M(3)	3,185(3)	2×
	–O 7	2,037(1)	2×			
	–O 7	2,124(3)		M(2) – M(2)	3,849(5)	
	–O 2	2,203(2)		–M(2)	3,942(0)	2×
				–M(3)	3,699(3)	
M(2)	–O 6	1,916(2)				
	–O 1	1,925(3)		M(3) – M(3)	3,942(0)	2×
	–O 5	1,977(0)	2×			
	–O 2	2,066(2)				
	–O 3	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 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>13</sub> isotyp zu Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> bzw. Ba<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> ist. Dies bedeutet, daß Ti<sup>4+</sup> und Cr<sup>3+</sup> das in Abb. 1 gezeichnete Oktaedergerüst besetzen. Wegen des nahezu gleichen Streuvermögens gegenüber Röntgenstrahlen sind Ti<sup>4+</sup> und Cr<sup>3+</sup> nicht zu unterscheiden, so daß die drei Punktlagen mit diesen Ionen statistisch besetzt werden müssen. Der Frage nach einer geordneten Verteilung von Ti<sup>4+</sup> und Cr<sup>3+</sup> 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 Ti<sup>4+</sup> und Cr<sup>3+</sup> aufgeführten Werte und solche für eine geordnete Besetzung der Punktlage M(3) mit Cr<sup>3+</sup> die ausgeglichene \*MAPLE-Werte aufweisen. Für eine Zuordnung von Cr<sup>3+</sup> 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 Cr<sup>3+</sup> auf dieser Position verringert am stärksten die abstoßende Coulombwechselwirkung zu

Ti<sup>4+</sup> auf den Lagen M(1) und M(2). Für eine geordnete Verteilung von Ti<sup>4+</sup> und Cr<sup>3+</sup> 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<sup>+</sup> in Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> gegen höher geladene Ionen. Hierzu werden in Tab. IV die Coulomb-Energien der bekannten Verbindungen Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> und Ba<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub><sup>4+</sup>Ti<sub>2</sub><sup>3+</sup>O<sub>13</sub> (bzw. Ba<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>13</sub>) den hypothetischen Stoffen La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub><sup>4+</sup>Ti<sub>4</sub><sup>3+</sup>O<sub>13</sub> und Th<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub><sup>3+</sup>O<sub>13</sub> 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<sup>+</sup> mit Ti<sup>4+</sup> mit 81738 kJ/mol den größten, alle anderen in der genannten Reihenfolge kleinere Werte 77583 kJ/mol (Ba<sup>2+</sup>, Ti<sup>3.67+</sup>), 74535 kJ/mol (La<sup>3+</sup>, Ti<sup>3.33+</sup>) und 72594 kJ/mol (Th<sup>4+</sup>, Ti<sup>3+</sup>) 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 BaTi<sub>4</sub><sup>4+</sup>Cr<sub>2</sub><sup>3+</sup>O<sub>13</sub>. 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).