

Zur Kenntnis eines Barium-Lanthanoid-Oxomanganats(IV,V): $\text{Ba}_3\text{ErMn}_2\text{O}_9$

On a Barium Rare-Earth Oxomanganate(IV,V): $\text{Ba}_3\text{ErMn}_2\text{O}_9$

Ch. Rabbow, Hk. Müller-Buschbaum*

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

Z. Naturforsch. **49b**, 1277–1281 (1994); eingegangen am 17. März 1994

Barium, Rare Earth, Manganese, Oxide, Crystal Structure

High temperature reactions of $\text{BaCO}_3/\text{MnO}/\text{Er}_2\text{O}_3$ (3:1:1) led to single crystals of $\text{Ba}_3\text{ErMn}_2\text{O}_9$. The product shows the structure of the hexagonal precious metal oxides $\text{Ba}_3\text{LnRu}_2\text{O}_9$, but crystallizes with orthorhombic symmetry, space group $C_{2v}^2-Cmc2_1$, $a = 5.823 \text{ \AA}$, $b = 10.099 \text{ \AA}$, $c = 14.409 \text{ \AA}$; $Z = 4$. The crystal structure is characterized by ErO_6 octahedra, Mn_2O_9 face shared double octahedra and Ba^{2+} within cuboctahedral and anticuboctahedral coordination by O^{2-} , respectively. In contrast to precious metal oxides the Mn–Mn distances inside the Mn_2O_9 double octahedra are elongated.

1. Einleitung

BaTiO_3 kristallisiert in der höchstsymmetrischen hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc$ und ist der Aristotyp der 6L-Perowskite [1]. Wird Titan partiell durch andere Ionen ersetzt, entstehen die hexagonalen Stapelvarianten. Das große Ba^{2+} -Kation ist in diesen Perowskiten kuboktaedrisch koordiniert. Anstelle der Ti^{4+} -Ionen können Edelmetallionen treten, wie zum Beispiel in den Oxoruthenaten $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$, mit $M = \text{Mg}$ [2]; Ca [3, 4]; Zn , Ni [5]; Ti [6]; Sm [7]; Gd [8] und In [9]. In Abhängigkeit von der Ladung der M-Ionen variiert die Oxidationszahl des Rutheniums zwischen Ru^{4+} und Ru^{5+} . Verbindungen, in denen ein Teil des Rutheniums durch andere Metalle ersetzt ist, sind ebenfalls zahlreich untersucht worden. Als Beispiele seien $\text{Ba}_3\text{YPtRuO}_9$ [10], $\text{Ba}_3\text{YPt}_{0,5}\text{Ru}_{1,5}\text{O}_9$ [11], $\text{Ba}_3\text{SmIrRuO}_9$ [7], $\text{Ba}_3\text{InIrRuO}_9$ [7] und $\text{Ba}_3\text{NiRuSbO}_9$ [12] genannt. Alle aufgeführten Stoffe kristallisieren in der Raumgruppe $P6_3/mmc$. Beim Übergang zu $\text{Ba}_2\text{InRuO}_6$, $\text{Ba}_3\text{SrTa}_2\text{O}_9$ und $\text{Ba}_3\text{Sr}(\text{Ru,Ta})_2\text{O}_9$ [9, 13, 14] gelangt man zu den Untergruppen $P\bar{3}m1$, $P6_3/m$ und $P\bar{6}2c$. Ein Übergang dritter Ordnung (t_3) führt in die C-zentrierte orthorhombische Raumgruppe $Cmcm$, wie es bei $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$ [5] beobachtet wurde. Die Substanz

$\text{Ba}_3\text{ErMn}_2\text{O}_9$ paßt sich durch weitere Symmetrierniedrigung in dieses Schema ein.

2. Darstellung von $\text{Ba}_3\text{ErMn}_2\text{O}_9$ -Einkristallen und deren röntgenographische Untersuchung

Zur Darstellung von $\text{Ba}_3\text{ErMn}_2\text{O}_9$ wurde von einem Gemenge aus BaCO_3 (Merck, p.a.), MnO (Merck, p.a.) und Er_2O_3 (Auer-Remy, 99,9%) im molaren Verhältnis 3:1:1 ausgegangen. Das Gemisch wurde gut homogenisiert und zu Tabletten verpreßt, die dann vorsichtig auf 1050°C erhitzt und 5 Tage getempert wurden. Anschließend wurde das Reaktionsgut in einem Hochtemperaturofen auf 1350°C erhitzt und dann mit 50°C/h bis auf 1000°C und schließlich mit 100°C/h bis 400°C abgekühlt. Das Reaktionsprodukt war unter den höheren Temperaturen aufgeschmolzen, so daß sich durch Kristallisation aus der Schmelze rote plättchenförmige Einkristalle ausgebildet hatten. Die mechanisch abgetrennten Einkristalle wurden mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) analysiert. Die Auswertung mittels standardfreier Meßtechnik spiegelte die eingesetzten Elemente wider. Die röntgenographischen Untersuchungen erfolgten mit Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen sowie einer Vierkreisdiffraktometermessung. Die kristallographischen Daten sind zusammen mit den Meßbedingungen in Tab. I zusammengestellt. Mit dem Programm SHELXS-86 [15] konnten die Schwer-

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

Tab. I. Kristallographische Daten und Meßparameter für Ba₃ErMn₂O₉ (mit Standardabweichungen in Klammern).

Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	C _{2v} ¹² –Cmc2 ₁
Elementarzellaabmessungen [Å]	<i>a</i> = 5,823(1) <i>b</i> = 10,099(1) <i>c</i> = 14,409(2)
Zellvolumen [Å ³]	847,3(2)
Formeleinheiten/Elementarzelle	4
Diffraktometer	Enraf-Nonius, CAD4
Strahlung/Monochromator	MoK _α /Graphit
Röntg. Dichte	6,531 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	25,628 mm ⁻¹
2θ-Bereich [°]	5,6–70
Meßmodus	Background-Peak-Background Ω/2θ-Scan
Maximale Meßzeit pro Reflex	90 s
Korrekturen	Untergrund, Polarisations-, Lorentzfaktor, empirische Absorption MolEN [24]
Anzahl vermessener Reflexe	2254
Symmetrieunabhängige Reflexe	1034
Verfeinerungsverfahren	Kleinste Quadrate mit der vollen Matrix (an F ²)
Reflexe/Restraints/Parameter	1034/1/52
Goodness of fit on F ²	1,125
Gütefaktoren <i>R</i> (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> 1 = 0,052 <i>wR</i> ² = 0,117
Gütefaktoren alle Reflexe	<i>R</i> 1 = 0,103 <i>wR</i> ² = 0,151

atomlagen ermittelt werden. Mit Differenzfouriersynthesen (Programm SHELXL-93 [16]) wurden die Sauerstoffpositionen bestimmt. Die endgültig verfeinerten Parameter sind in Tab. II zusammengestellt. Tab. III gibt die interatomaren Abstände wieder.

Tab. II. Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren für Ba₃ErMn₂O₉ (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U (Å ²)
Er	4a	0,0	0,9991(1)	0,0082(1)	0,007(1)
Ba(1)	4a	0,0	0,9997(1)	0,7584(1)	0,020(1)
Ba(2)	4a	0,0	0,3322(1)	0,9194(1)	0,023(1)
Ba(3)	4a	0,0	0,6656(1)	0,0978(1)	0,027(1)
Mn(1)	4a	0,0	0,6654(1)	0,8472(1)	0,013(1)
Mn(2)	4a	0,0	0,3327(1)	0,1502(1)	0,022(1)
O(1)	4a	0,0	0,8223(1)	0,9196(3)	0,019(1)
O(2)	4a	0,0	0,1727(5)	0,1032(4)	0,026(1)
O(3)	8b	0,7503(7)	0,5849(3)	0,9153(2)	0,028(1)
O(4)	8b	0,2260(5)	0,4098(2)	0,0973(2)	0,015(1)
O(5)	8b	0,7806(5)	0,7388(3)	0,7512(3)	0,033(1)
O(6)	4a	0,0	0,5235(4)	0,7545(6)	0,033(1)

Tab. III. Interatomare Abstände (Å) für Ba₃ErMn₂O₉ (mit Standardabweichungen in Klammern).

Er–O(3)	2,160(4) (2×)	Ba(2)–O(3)	2,893(3) (2×)
Er–O(1)	2,196(4)	Ba(2)–O(1)	2,913(1) (2×)
Er–O(2)	2,224(5)	Ba(2)–O(3)	2,937(4) (2×)
Er–O(4)	2,237(3) (2×)	Ba(2)–O(4)	2,986(3) (2×)
		Ba(2)–O(6)	3,062(7)
Mn(1)–O(1)	1,897(4)	Ba(2)–O(5)	3,071(4) (2×)
Mn(1)–O(3)	1,934(4) (2×)	Ba(2)–O(2)	3,099(5)
Mn(1)–O(6)	1,959(7)		
Mn(1)–O(5)	2,023(4) (2×)	Ba(3)–O(4)	2,899(3) (2×)
		Ba(3)–O(5)	2,914(4) (2×)
Mn(2)–O(4)	1,709(3) (2×)	Ba(3)–O(2)	2,913(1) (2×)
Mn(2)–O(2)	1,752(5)	Ba(3)–O(4)	2,937(3) (2×)
Mn(2)–O(5)	2,066(4) (2×)	Ba(3)–O(6)	2,957(7)
Mn(2)–O(6)	2,090(7)	Ba(3)–O(1)	3,017(5)
		Ba(3)–O(3)	3,113(3) (2×)
Ba(1)–O(3)	2,824(4) (2×)		
Ba(1)–O(2)	2,835(5)	Mn(1)–Mn(2)	2,84(1)
Ba(1)–O(5)	2,918(3) (2×)		
Ba(1)–O(6)	2,922(1) (2×)		
Ba(1)–O(5)	2,930(3) (2×)		
Ba(1)–O(1)	2,932(4)		
Ba(1)–O(4)	2,962(3) (2×)		

3. Diskussion der Ergebnisse

In der Einleitung wurde erwähnt, daß Ba₃SrTa₂O₉ und Ba₃Sr(Ru,Ta)₂O₉ Beispiele für (t₂)-Übergänge von der hohen Raumgruppe P6₃/mmc des BaTiO₃-Typs zu den niederen Raumgruppen P6₃/m bzw. P6₂c sind. Ein zweiter Übergang (t₃) von der hexagonalen (P6₃/mmc) zur orthorhombischen Symmetrie (Cmcm) wurde an Ba₃CoRu₂O₉ beobachtet [5]. Die Symmetrierniedrigung bei 6L-Perowskiten der Formel Ba₃MRu₂O₉ durch Substitution des Rutheniums ist in der hier untersuchten Verbindung Ba₃ErMn₂O₉ um eine Variante erweitert worden. Folgt nämlich dem letztgenannten Übergang ein weiterer vom Typ t₂, führt dies von der Raumgruppe P6₃/mmc über Cmcm zur Raumgruppe Cmc2₁. Somit ist Ba₃ErMn₂O₉ ebenfalls eine Stapelvariante der BaTiO₃-Struktur. Dies bedeutet, daß die Mn^{4+/5+}- und Er³⁺-Ionen auf den ursprünglichen Positionen von Ti⁴⁺ liegen und somit oktaedrisch von O²⁻ koordiniert sind. Abb. 1 zeigt, daß ErO₆-Oktaeder (schräffiert) und flächenverknüpfte Mn₂O₉-Oktaederdoppel (unschraffiert) miteinander verknüpfen. Die ErO₆-Oktaeder sind über alle Eckatome mit Mn₂O₉-Baueinheiten verbrückt, wodurch eine Vernetzung der ErO₆-Oktaeder untereinander ausgeschlossen ist. Die gleiche Betrachtung gilt umgekehrt auch für die Mn₂O₉-Baugruppen. Die verbleibenden Hohlräume im [ErMn₂O₉]-Gerüst werden mit

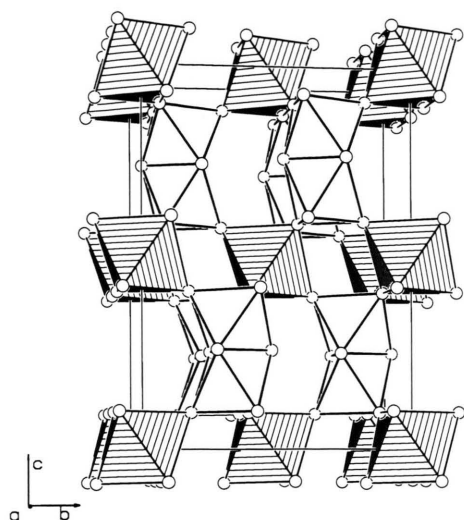


Abb. 1. Perspektivische Darstellung des $[\text{ErMn}_2\text{O}_9]$ -Gerüsts. Oktaeder um Er = schraffiert, um Mn(1) und Mn(2) = ungeschraffiert. O(1)–O(6) kleine offene Kugel.

Ba^{2+} -Ionen aufgefüllt, so daß diese mit den angrenzenden O^{2-} -Ionen eine kub- bzw. antikuboktaedrische Umgebung erhalten.

In Abb. 2 sind die Ba^{2+} -Ionen in das $[\text{ErMn}_2\text{O}_9]$ -Gerüst eingezeichnet. Ba(1) verknüpft längs [001] die ErO_6 -Oktaeder und in der Ebene (110) die Mn_2O_9 -Oktaederdoppel. Die Polyeder um Ba(2) und Ba(3) weisen eine gemeinsame Dreiecksfläche auf, so daß Ba_2O_{21} -Baugruppen entstehen, die längs [001] mit Flächen der Mn_2O_9 -Oktaederdoppel verbunden sind. Die inverse Betrachtungsweise, die von einem $[\text{Ba}_3\text{O}_9]^{12-}$ -Gerüst ausgeht, in dessen Hohlräume Er^{3+} bzw. Mn^{4+} und Mn^{5+} eingelagert sind, führt zum gleichen Ergebnis.

Bemerkenswert ist die Asymmetrie der Polyeder um Ba(2) und Ba(3), die in Abb. 3b und 3c durch die Abstände der Bariumpositionen zu den parallel zu (110) orientierten Dreiecksflächen hervorgehoben ist. Die einseitige Streckung der Kub- bzw. Antikuboktaeder ist eine Folge der Verknüpfung von Ba(2)O_{12} - und Ba(3)O_{12} -Polyedern mit Flächen der Mn_2O_9 -Oktaederdoppel. Die Dreiecksflächen der Mn_2O_9 -Baugruppen sind deutlich kleiner als die verknüpfende Fläche zwischen einem Ba(2)O_{12} - mit einem Ba(3)O_{12} -Polyeder. Die Abstände von Ba(2) und Ba(3) zu O^{2-} führen bezüglich der kleinen Verknüpfungsflächen zur einseitigen Streckung der Polyeder um Ba(2) und Ba(3). Das in Abb. 3a zum Vergleich gezeich-

nete Polyeder Ba(1)O_{12} wird in Richtung der c-Achse durch zwei ErO_6 -Oktaeder begrenzt und ist infolgedessen symmetrisch aufgebaut.

Die Abstände Mn(1)–Mn(2) (2,84 Å) zeigen, daß Mangan nicht in den Oktaedermitten der Mn_2O_9 -Oktaederdoppel liegt. Abb. 3d gibt schließlich am Beispiel des Oktaederdoppels Mn_2O_9 die Auslenkung von Mangan aus den Oktaederzentren wieder. Diese Werte können beispielsweise mit Metall–Metall-Abständen in M_2O_9 -Baugruppen von $\text{Ba}_6\text{Rh}_2\text{Ho}_2\text{Al}_2\text{O}_{15}$ [18], $\text{Ba}_6\text{Rh}_{2,33}\text{Yb}_2\text{Al}_{1,67}\text{O}_{15}$, $\text{Ba}_{5,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Rh}_2\text{Y}_2\text{Al}_2\text{O}_{15}$ und $\text{Ba}_6\text{Rh}_4\text{Al}_2\text{O}_{15}$ [19] verglichen werden. Es wurde früher bereits darauf hingewiesen [19], daß gemeinsam mit Rh^{3+} und Al^{3+} oder noch stärker nur mit Al^{3+} besetzte M_2O_9 -Oktaederdoppel ein Auslenken dieser Ionen aus den Oktaederzentren aufweisen. In $\text{Ba}_6\text{Rh}_{2,33}\text{Yb}_2\text{Al}_{1,67}\text{O}_{15}$ und $\text{Ba}_6\text{Rh}_4\text{Al}_2\text{O}_{15}$ [19] zeigen die mit Rhodium und Aluminium statistisch besetzten M_2O_9 -Baugruppen (Al/Rh)–(Al/Rh)-Abstände von 2,85 bzw. 2,84 Å. Geordnet mit Rhodium besetzte Oktaederdoppel zeichnen sich durch kurze Rh–Rh-Abstände von 2,52 bzw. 2,56 Å aus. In $\text{Ba}_{5,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Rh}_2\text{Y}_2\text{Al}_2\text{O}_{15}$ [19] sind die M_2O_9 -Baugruppen nur geordnet besetzt, so daß ein Rh–Rh-Abstand von 2,59 Å und ein Al–Al-Abstand von 3,75 Å beobachtet wurden. Diese Werte verdeutli-

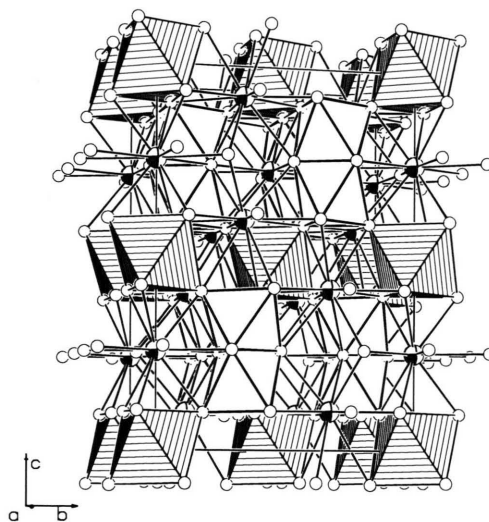


Abb. 2. Perspektivische Darstellung der Gesamtstruktur. ErO_6 -Oktaeder und Mn_2O_9 -Oktaederdoppel wie in Abb. 1, BaO_{12} -Koordinationspolyeder in offener Form. Ba^{2+} = große Kugel mit Segment, O^{2-} = kleine offene Kugel.

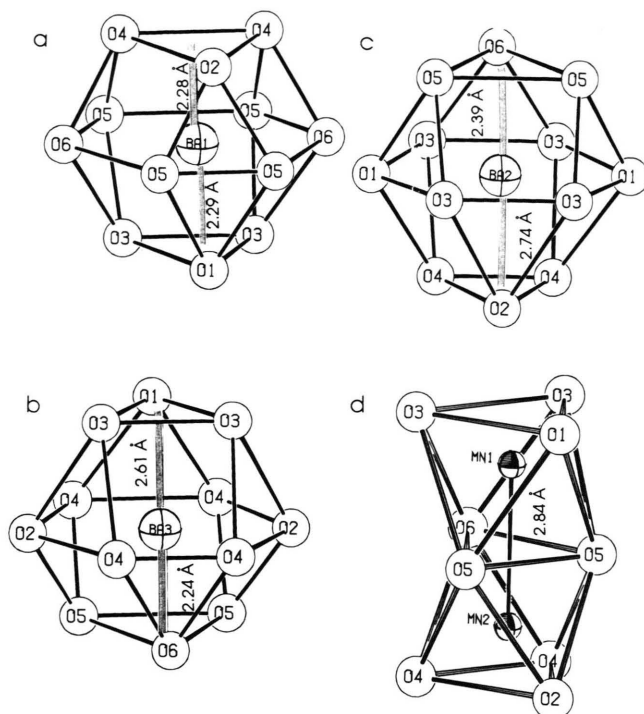


Abb. 3. a) Kuboktaeder von O^{2-} um Ba(1), b) und c) Antikuboktaeder von O^{2-} um Ba(2) und Ba(3), d) Mn_2O_9 -Oktaederdoppel.

chen, daß mit sinkendem Gehalt an Edelmetall und steigendem Anteil an Aluminium die Auslenkung aus den Oktaedermitten der M_2O_9 -Baugruppen stark ansteigt. Kurze Metall–Metall-Abstände, die auf Wechselwirkungen hindeuten, sind somit auf die Edelmetalle beschränkt. Mn^{4+} ist merklich größer als Al^{3+} , so daß eine vergleichbar starke Auslenkung wegen zu kurzer Abstände zu O^{2-} (1,71 Å) nicht möglich ist.

Die Zuordnung der Oxidationsstufen Mn^{4+} und Mn^{5+} auf die Positionen von Mn(1) und Mn(2) ist in $Ba_3ErMn_2O_9$ im Gegensatz zu Oxometallaten mit Ruthenium oder Rhodium nicht eindeutig. Sowohl die mittleren Abstände der $Mn(1)O_6$ - und $Mn(2)O_6$ -Oktaeder, als auch die Berechnungen der punktlagenbezogenen Coulombenergien nach dem Verfahren von Bertaut [20, 21] lassen keine eindeutige Trennung in Mn^{4+} und Mn^{5+} erkennen. Mit hoher Wahrscheinlichkeit verteilen sich die zwei Valenzen des Mangans statistisch in den Mn_2O_9 -Oktaederdoppeln.

Ein Blick auf die Koordinationssphäre von Sauerstoff durch Metallionen zeigt, daß O(1) bis O(4) oktaedrisch verzerrt koordiniert sind. Die Oktaedergrundfläche wird durch vier Ba^{2+} aufgespannt, während Spitze und Fuß jeweils durch ein

Mangan- und ein Erbiumatom ausgebildet werden. Da die Bindungslängen von Mangan zu Sauerstoff und Erbium zu Sauerstoff in der gleichen Größenordnung liegen, jedoch wesentlich kürzer als die Barium-Sauerstoffabstände sind, handelt es sich um stark gestauchte Oktaeder. Die Lagen O(5) und O(6) sind tetragonal-bipyramidal durch die Metallionen koordiniert, wobei zwei Ba^{2+} und zwei $Mn^{4+/5+}$ in einer Ebene liegen und ein regelmäßiges Trapez aufspannen. Zwei weitere Bariumatome ergänzen zu einem stark verzerrten Oktaeder.

Alle Rechnungen wurden auf einer IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie und der VAX 8550 der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [22, 23] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 400774 angefordert werden.

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

- [1] R. D. Burbank, H. T. Evans, *Acta Crystallogr.* **1**, 330 (1948).
- [2] U. Treiber, S. Kemmler-Sack, A. Ehmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **487**, 189 (1982).
- [3] J. Darriet, M. Drillon, Villeneuve, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **19**, 213 (1976).
- [4] J. Wilkens, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys and Comp.* **177**, L31 (1991).
- [5] P. Lightfoot, P. D. Battle, *J. Solid State Chem.* **89**, 174 (1990).
- [6] D. Verdoes, H. W. Zandbergen, D. J. W. Ijdo, *Acta Crystallogr.* **41**, 170 (1985).
- [7] I. Thumm, U. Treiber, S. Kemmler-Sack, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **477**, 161 (1981).
- [8] M. Rath, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.*, im Druck.
- [9] H. U. Schaller, S. Kemmler-Sack, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **473**, 178 (1981).
- [10] S. Kemmler-Sack, A. Ehmann, M. Hermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **479**, 171 (1981).
- [11] B. Moessner, S. Kemmler-Sack, A. Ehmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **487**, 178 (1982).
- [12] P. Lightfoot, P. D. Battle, *Mat. Res. Bull.* **25**, 89 (1990).
- [13] H. B. Zandbergen, D. J. W. Ijdo, *Acta Crystallogr.* **39**, 829 (1983).
- [14] J. Wilkens, Dissertation, Universität Kiel (1992).
- [15] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Determination, Göttingen (1986).
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen (1993).
- [17] Ch. Rabbow, Dissertation, Universität Kiel (1995).
- [18] D. Schlüter, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.* **191**, 305 (1993).
- [19] D. Schlüter, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.* **197**, 51 (1993).
- [20] F. Bertaut, *J. Phys. Rad.* **13**, 499 (1952).
- [21] Th. Hansen, Dissertation, Universität Kiel (1994).
- [22] C. K. Johnson, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, TN (1965).
- [23] K.-B. Pötz, Dissertation, Universität Kiel (1982).
- [24] MolEN, An interactive structure solution procedure, Enraf-Nonius, Delft, Netherlands (1990). (P. Coppens, *Acta Crystallogr.* **18**, 1035 (1965)).