Eine neue Verbindung im System Ba/Ln/Zn/Pt/O: $\text{Ba}_4\text{Sm}_4\text{Zn}_3\text{PtO}_{15}$

On a New Compound in the System Ba/Ln/Zn/Pt/O: $\text{Ba}_4\text{Sm}_4\text{Zn}_3\text{PtO}_{15}$

O. Sfreddo, Ch. Rabbow, Hk. Müller-Buschbaum*

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

Z. Naturforsch. **51 b**, 338–342 (1996); eingegangen am 22. August 1995

Barium, Rare Earth, Zinc, Platinum, Oxide, Crystal Structure

Reactions of mixtures of BaCO_3 , ZnO , Sm_2O_3 (3 : 5 : 1) heated in platinum crucibles up to 1250 °C led to big black single crystals of $\text{Ba}_4\text{Sm}_4\text{Zn}_3\text{PtO}_{15}$. The new compound crystallizes with hexagonal symmetry, space group $C_{6v}^4\text{-P6}_3\text{mc}$, $a = 11.657$, $c = 6.789$ Å, $Z = 2$. It is isotypic with $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ but shows an ordered Pt^{4+} and Zn^{2+} distribution over the aluminium positions. The octahedrally coordinated barium sites of the $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ type are occupied by Sm^{3+} . In comparison to compounds of the composition $\text{Ba}_6\text{Ln}_2\text{M}_4\text{O}_{15}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Co}$), $\text{Ba}_4\text{Sm}_4\text{Zn}_3\text{PtO}_{15}$ is the first example containing different oxidation states at the M^{3+} positions.

1. Einleitung

Hochtemperaturreaktionen von Bariumoxid mit Lanthanoidoxiden und Zinkoxid führen zu einer Reihe von stabilen Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung. Je nach Arbeitstechnik wurden Barium-Lanthanoid-Oxozinkate in Form von Einkristallen oder als phasenreine Pulver erhalten. Erwähnt seien die zinkarmen Stoffe $\text{BaZnLn}_2\text{O}_5$ mit $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm-Tm}$ [1 - 9], die in Abhängigkeit von der Größe der Lanthanoidionen zwei verschiedene Kristallstrukturen ausbilden. Bekannt sind ferner Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Ba}_5\text{Zn}_4\text{Ln}_8\text{O}_{21}$ für $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm-Gd}, \text{Dy-Yb}$ [3, 10, 11], die sich formal gegenüber $\text{BaZnLn}_2\text{O}_5$ nur durch einen geringen Überschuß an BaO ($\text{Ba}_{1.25}\text{ZnLn}_2\text{O}_{5.25}$) unterscheiden. Diese geringfügige Änderung der Bruttozusammensetzung wirkt sich jedoch stark auf die Kristallchemie aus. Unter den zinkreichen Substanzen seien $\text{Ba}_2\text{Ln}_2\text{Zn}_8\text{O}_{13}$ mit $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tm}, \text{Lu}$ [13] und $\text{Ba}_3\text{Zn}_5\text{Lu}_2\text{O}_{11}$ [12] exemplarisch erwähnt, die aber bisher nur für die kleinen Lanthanoidionen beobachtet wurden. Dies ist verständlich, da in beiden Kristallstrukturen die Lanthanoidionen wie in den Oxiden Ln_2O_3 der kubischen C-Form oktaedrisch von O^{2-} -Ionen koordiniert sind.

Kürzlich wurde erstmals über ein braunes Barium-Lanthanoid -Oxozinkat -Oxoplatinat(IV) der

Zusammensetzung $\text{Ba}_{17}\text{Yb}_{16}\text{Zn}_8\text{Pt}_4\text{O}_{57}$ [14] berichtet. Es gehört zu einem Strukturtyp, der nur bei den kleineren Lanthanoidionen (Dy, Ho, Tm, Er und Yb) beobachtet wurde. Spätere Experimente führten zu großen schwarzen Einkristallen von $\text{Ba}_4\text{Sm}_4\text{Zn}_3\text{PtO}_{15}$, die mit hexagonaler Symmetrie kristallisieren. Der folgende Beitrag berichtet über die Kristallstruktur und die Isotypie dieser neuen Verbindung zu den Barium-Lanthanoid-Oxometallaten der Zusammensetzung $\text{Ba}_6\text{Ln}_2\text{M}_4\text{O}_{15}$ mit $\text{Ln} = \text{Lanthanoid}$, $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Co}$ [15 - 22].

2. Darstellung von $\text{Ba}_4\text{Sm}_4\text{Zn}_3\text{PtO}_{15}$ -Einkristallen und deren röntgenographische Untersuchungen

Zur Darstellung von $\text{Ba}_4\text{Sm}_4\text{Zn}_3\text{PtO}_{15}$ wurden BaCO_3 (Fa. Merck, p. a.), ZnO (Fa. Merck, p. a.) und Sm_2O_3 (Auer-Remy, > 99.9 %) im Verhältnis von 3 : 5 : 1 eingewogen, innig vermengt, zu Tabletten verpreßt und 72 h bei 1000 °C im elektrischen Widerstandsofen vorgetempert. Anschließend wurde das Präparat im Platintiegel zunächst rasch (100 °C/h) auf 1150 °C, danach langsam in Schritten von 20 °C/h auf 1250 °C aufgeheizt und zur Vermeidung größerer Verluste an Zinkoxid nach dem Erreichen der Endtemperatur mit 20 °C/h wieder auf 1150 °C abgekühlt. Der Abkühlvorgang von 1150 °C bis 600 °C erfolgte wieder in Schritten von 100 °C/h. Die Tabletten waren bei den höheren Temperaturen aufgeschmolzen, so daß sich durch Kristallisation aus der Schmelze schwarze Stäbchen auf

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

Tab. I. Kristallographische Daten und Meßparameter für Ba₄Sm₄Zn₃PtO₁₅ mit Standardabweichungen in Klammern.

Kristallsystem	Hexagonal
Raumgruppe	C _{6v} ⁴ -P6 ₃ mc
Gitterkonstanten [Å]	<i>a</i> = 11,657(1) <i>c</i> = 6,789(1)
Zellvolumen [Å ³]	798,9 (2)
Formeleinheiten/ Elementarzelle	2
Diffraktometer	Enraf-Nonius, TURBO-CAD4
Strahlung/Monochromator	MoKα/Graphit
Röntgenograph. Dichte	7,408 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	36,229 mm ⁻¹
2θ-Bereich	5 - 70°
Meßmodus	Ω/2θ, Background-peak- background
Korrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktor, Empir. Absorption [30]
Anzahl vermessener Reflexe	7550
Symmetrieunabhängige Reflexe	1312
Verfeinerungsverfahren	Kleinste Quadrate der vollen Matrix an F ²
Reflexe/Restraints/ Parameter	1312/1/56
Goodness-of-fit an F ²	1,248
Gütefaktoren (alle Reflexe)	<i>R</i> 1 = 0,039; <i>wR</i> 2 = 0,054
Gütefaktor [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,025
Extinktionskoeffizient	0,00425(3)

dem Boden des Platintiegels ausgebildet hatten. Die mechanisch abgetrennten Einkristalle wurden mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) untersucht. Neben den eingesetzten Elementen wurde auch Platin aus dem Tiegelmateriale nachgewiesen. Die Auswertung erfolgte mit standardfreier Meßtechnik. Es ergab sich ein Verhältnis von Ba : Sm : Zn : Pt zu 4 : 4 : 3 : 1.

Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen sowie eine Vierkreisdiffraktometermessung führten zu den in Tab. I aufgeführten kristallographischen Daten und Meßparametern. Mit dem Programm SHELXS-86 [23] wurden die Metallpositionen ermittelt*.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404157 angefordert werden.

Tab. II. Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren [Å²] für Ba₄Sm₄Zn₃PtO₁₅ mit Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
Pt	2b	0,6667	0,3333	0,3162(1)	0,004(1)
Ba1	2b	0,6667	0,3333	0,8381(1)	0,010(1)
Ba2	6c	0,3417(1)	0,1709(1)	0,1585(1)	0,009(1)
Sm1	2a	0,0	0,0	0,3346(1)	0,009(1)
Sm2	6c	0,5219(1)	0,4781(1)	0,5012(1)	0,007(1)
Zn	6c	0,3450(1)	0,1725(1)	0,6740(1)	0,007(1)
O1	6c	0,8321(2)	0,4160(1)	0,1558(4)	0,011(1)
O2	6c	0,5021(2)	0,2510(1)	0,4825(4)	0,010(1)
O3	12d	0,3966(1)	0,0575(1)	0,8014(2)	0,013(1)
O4	6c	0,1709(2)	0,0854(1)	0,5681(5)	0,030(1)

Tab. III. Interatomare Metall-Sauerstoff-Abstände [Å] für Ba₄Sm₄Zn₃PtO₁₅ mit Standardabweichungen in Klammern.

Pt – O1	1,993(2)	(3 ×)	Zn – O4	1,899(3)
Pt – O2	2,009(2)	(3 ×)	Zn – O3	1,927(2)
			Zn – O2	2,051(2)
Ba1 – O1	2,728(3)	(3 ×)		
Ba1 – O2	2,931(2)	(3 ×)	Sm1 – O4	2,343(3)
Ba1 – O3	3,192(1)	(6 ×)	Sm1 – O4	2,500(3)
Ba2 – O2	2,731(2)		Sm2 – O3	2,294(2)
Ba2 – O3	2,819(1)	(2 ×)	Sm2 – O1	2,382(2)
Ba2 – O1	2,841(1)	(2 ×)	Sm2 – O2	2,542(1)
Ba2 – O3	2,979(2)	(2 ×)	Sm2 – O3	2,559(2)
Ba2 – O4	3,050(1)	(2 ×)	Sm2 – O1	2,658(1)
Ba2 – O4	3,272(3)			

Differenz-Fourier-Synthesen mit dem Programm SHELXL-93 [24] führten schließlich zu den Sauerstofflagen. Die verfeinerten Parameter sind in Tab. II zusammengestellt. Tab. III gibt die wichtigsten interatomaren Abstände wieder.

Alle Rechnungen wurden auf einer IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie der Universität zu Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [25, 26] erstellt.

3. Beschreibung der Kristallstruktur und Diskussion der Ergebnisse

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß die Verbindung Ba₄Sm₄Zn₃PtO₁₅ isotyp zu Ba₆Nd₂Al₄O₁₅ ist. Für die Diskussion der kristallchemischen Unterschiede seien zunächst in Kürze die charakteristischen Strukturmerkmale des Ba₆Nd₂Al₄O₁₅-Typs aufgeführt. Der Strukturausschnitt in Abb. 1 zeigt die Vernetzung von flächenverknüpften BaO₆-

Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Polyederverknüpfung in $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$. $^1[\text{BaO}_3]$ -Ketten = weite Schraffur, AlO_6 -Oktaeder = enge Schraffur mit dicken Polyederkanten, AlO_4 -Tetraeder = enge Schraffur. Die BaO_{10} - (Ba = Kugel mit Kreuz) und BaO_{12} -Polyeder (Ba = Kugel mit Segment) sind offen gezeichnet. Kleine offene Kugel = O^{2-} .

Oktaedersträngen mit AlO_4 -Tetraedern, AlO_6 -Oktaedern, BaO_{10} -Polyedern und BaO_{12} -Kuboktaedern. Strukturbestimmend ist jedoch das $^3[\text{Ba}_5\text{O}_{15}]^{20-}$ -Gerüst aus den aufgeführten Polyedern um Barium. In die Tetraeder- und Oktaederlücken dieses Gerüsts sind im $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ -Typ die Al^{3+} -Ionen eingelagert. Eine dann noch verbleibende Lücke ist im Verhältnis 1 : 2 statistisch mit Ba^{2+} und Nd^{3+} besetzt. Mit den angrenzenden O^{2-} -Ionen erhalten die mit $\text{Ba}^{2+}/\text{Nd}^{3+}$ besetzten Positionen eine achtfache Koordination, die sich als zweifach überkapptes trigonales Prisma beschreiben läßt.

Der Vergleich der Summenformeln $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ und $(\text{Ba}_4\text{Sm}_2)\text{Sm}_2(\text{Zn}_3\text{Pt})\text{O}_{15}$ läßt erkennen, daß in der platinhaltigen Verbindung die Bariumpositionen des $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ -Typs mit Samarium besetzt sein sollten. Wegen des recht ähnlichen Streuvermögens von Ba^{2+} und Sm^{3+} gegenüber Röntgenstrahlen kann dieser Austausch nur anhand der Polyedergröße und durch Berechnungen der Coulomb-Anteile der Gitterenergie nach dem MAPLE-Konzept [27 - 29] bewiesen werden. In den $^1[\text{BaO}_3]$ -Ketten des $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ -Typs sollte beim Austausch von Ba^{2+} gegen Sm^{3+} eine deutliche Verkürzung der Ba-O-Abstände zu

Abb. 2. a) $\text{PtO}_3(\text{ZnO}_4)_3$ -Baugruppe in $\text{Ba}_4\text{Sm}_4\text{Zn}_3\text{PtO}_{15}$. PtO_6 -Oktaeder = schraffiert, ZnO_4 -Tetraeder = offene Darstellung. b) $\text{Pt}[\text{Ba}_4\text{O}_{36}]$ -Baugruppe. PtO_6 -Oktaeder = schraffiert, Kugelsymbole wie in Abb. 1. c) $[\text{Ba}_4\text{O}_{30}]$ -Baugruppe. Kugelsymbole wie in Abb. 1.

beobachten sein. Die entsprechenden Abstände in $\text{Ba}_4\text{Sm}_4\text{Zn}_3\text{PtO}_{15}$ sind mit 2,34 und 2,50 Å gegenüber 2,57 und 2,74 Å im $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ -Typ deutlich kürzer, so daß anstelle der $^1[\text{BaO}_3]$ -jetzt $^1[\text{SmO}_3]$ -Ketten vorliegen. Ferner ist die in $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ statistisch mit Ba^{2+} und Nd^{3+} besetzte Lage hier ausschließlich mit Sm^{3+} besetzt.

Röntgenographisch gut zu unterscheiden sind Al^{3+} , Zn^{2+} und Pt^{4+} . Anhand der Fourier-Synthesen ist zu erkennen, daß in $\text{Ba}_4\text{Sm}_4\text{Zn}_3\text{PtO}_{15}$ die Al^{3+} -Ionen des $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ -Typs in den AlO_4 -Tetraedern durch Zn^{2+} und in den AlO_6 -Oktaedern durch Pt^{4+} ersetzt sind. Der Ersatz von Al^{3+} gegen Zn^{2+} und Pt^{4+} führt im Kristallgitter zu größeren Baugruppen mit geordneter Metallverteilung. So verdeutlicht Abb. 2a, daß die $[\text{Al}_4\text{O}_{15}]$ -Baugruppe des $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ -Typs hier in die Baugruppe $\text{PtO}_3(\text{ZnO}_4)_3$ übergeht. Ein PtO_6 -Oktaeder ist über die fac-Positionen mit drei ZnO_4 -Tetraedern verknüpft. Abb. 2b hebt hervor, daß die tetraedrisch aufzufassende $\text{Al}[\text{Ba}_4\text{O}_{36}]$ -Gruppe des $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ -Typs in der hier untersuchten Substanz in eine $\text{Pt}[\text{Ba}_4\text{O}_{36}]$ -Baugruppe umgewandelt wird. Jetzt sind die Ecken dieser tetraedrisch aufgebauten Baugruppe mit drei BaO_{10} -Polyedern und einem BaO_{12} -Kuboktaeder besetzt. Das im Zentrum angeordnete Pt^{4+} -Ion erhält mit den angrenzenden O^{2-} -Ionen eine oktaedrische Koordination. Abb. 2c verdeutlicht schließlich, daß die $[\text{Ba}_4\text{O}_{30}]$ -

Tab. IV. MAPLE- und *MAPLE-Werte für verschiedene Ladungsverteilungen.

	Lage	$\text{Ba}_4\text{Ln}_4\text{Zn}_3\text{PtO}_{15}$			$\text{Ba}_4\text{Ln}_4\text{M}_4^{2,5+}\text{O}_{15}$			$\text{Ba}_6\text{Ln}_2\text{M}_4^{3+}\text{O}_{15}$		
		Ladg.	MAPLE	*MAPLE	Ladg.	MAPLE	*MAPLE	Ladg.	MAPLE	*MAPLE
M	2b	+4,0	1984,4	124,0	+2,5	1056,0	169,0	+3,0	1338,0	148,7
M'	6c	+2,0	597,9	149,5	+2,5	815,1	130,4	+3,0	1100,5	122,3
A	2a	+3,0	936,9	104,1	+3,0	826,8	91,9	+2,0	486,0	121,5
A'	6c	+3,0	1047,5	116,4	+3,0	1091,7	121,3	+2,67*	873,4	122,8
Ba1	2b	+2,0	418,0	104,5	+2,0	466,2	116,6	+2,0	429,9	107,5
Ba2	6c	+2,0	416,6	104,1	+2,0	402,3	100,6	+2,0	402,2	100,6
O1	6c	-2,0	490,7	122,7	-2,0	378,4	94,6	-2,0	410,2	102,6
O2	6c	-2,0	539,2	134,8	-2,0	458,5	114,6	-2,0	511,1	127,8
O3	12d	-2,0	459,7	114,9	-2,0	482,9	120,7	-2,0	501,9	125,5
O4	6c	-2,0	502,9	125,7	-2,0	585,8	146,4	-2,0	515,9	129,0

* Statistisch mit Ba^{2+} und Nd^{3+} (1 : 2) besetzt.

Baugruppen beim Wechsel von $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ zu $\text{Ba}_4\text{Sm}_4\text{Zn}_3\text{PtO}_{15}$ keiner Veränderung unterliegen.

Die Vernetzung der in Abb. 2a gezeichneten $\text{PtO}_3(\text{ZnO}_4)_3$ -Baugruppen erfolgt untereinander in Schichten parallel zur *a/a*-Ebene bei $z \approx 0,33$. Hierzu zeigt Abb. 3, daß je ein SmO_6 -Oktaeder (enge Schraffur) über Ecken mit sechs ZnO_4 -Tetraedern (unschraffiert) zu größeren $[\text{Sm}(\text{ZnO}_4)_6]$ -Einheiten verknüpft ist. Die PtO_6 -Oktaeder (weite Schraffur) verbinden die $[\text{Sm}(\text{ZnO}_4)_6]$ -Einheiten zu den gezeichneten Polyedernetzen. Abb. 4 erweitert den in Abb. 3 gezeichneten Strukturausschnitt (unter Vernachlässigung der ZnO_4 -Tetraeder) um die BaO_{10} -Polyeder. Diese Darstellung macht deutlich, daß jedes SmO_6 -Oktaeder zusätzlich zu den sechs

Abb. 3. Vernetzung von $[\text{Sm}(\text{ZnO}_4)_6]$ -Einheiten, die aus einem SmO_6 -Oktaeder (enge Schraffur) und sechs ZnO_4 -Tetraedern (unschraffiert) bestehen, durch PtO_6 -Oktaeder (weite Schraffur) in der *a/a*-Ebene.

ZnO_4 -Tetraedern über Flächen mit sechs BaO_{10} -Polyedern verknüpft ist, d.h. jedes $\text{O}(4)^{2-}$ -Ion der $^1[\text{SmO}_3]$ -Ketten ist von $2 \times \text{Sm} + 3 \times \text{Ba} + \text{Zn}$ koordiniert. Die $\text{O}(1)^{2-}$ - bzw. $\text{O}(2)^{2-}$ -Ionen der PtO_6 -Oktaeder zeigen ebenfalls sechsfache Koordination für $\text{O}(1)$: $3 \times \text{Ba} + 2 \times \text{Sm} + \text{Pt}$ und für $\text{O}(2)$: $2 \times \text{Ba} + 2 \times \text{Sm} + \text{Pt} + \text{Zn}$.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß bisher Verbindungen der Bruttoformel $\text{A}_6\text{Ln}_2\text{M}_4\text{O}_{15}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Ba}/\text{Sr}, \text{Ba}/\text{Ca}$; $\text{Ln} = \text{Lanthanoide}$ und $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}$ und Co) nur für M^{3+} -Ionen bekannt waren, die sowohl die Oktaeder- als auch die Tetraederlücken im $^3[\text{A}_5\text{O}_{15}]^{20-}$ -Gerüst auffüllen. Durch die Verteilung von Zn^{2+} und Pt^{4+} auf die Lagen (6c) bzw. (2b) ergibt sich im Mittel eine Oxidationszahl von $\text{M}^{2,5+}$. Die Elektroneutralität wird gewahrt, indem

Abb. 4. Erweiterung von Abb. 3 durch BaO_{10} -Polyeder ($\text{Ba} = \text{Kugel mit Kreuz}$) unter Vernachlässigung der ZnO_4 -Tetraeder.

ein adäquater Anteil Ba^{2+} gegen Sm^{3+} ersetzt wird. Mit Blick auf die Verbindungen $\text{Ba}_6\text{Ln}_2\text{Fe}_4\text{O}_{15}$ und $\text{Ba}_6\text{Ln}_2\text{Co}_4\text{O}_{15}$ könnten die Lagen (6c) (Tetraederlücke) und (2b) (Oktaederlücke) ebenfalls mit einer gemischten Valenz von $\text{M}^{2,5+}$ durch $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ bzw. $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ besetzt sein, wenn es gelänge, einen Teil Ba^{2+} gegen Ln^{3+} zu ersetzen.

Die partiellen Coulomb-Terme der Gitterenergie reagieren oft recht empfindlich auf Ladungsverteilungen im Kristallgitter. Entsprechende Berechnungen für Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Ba}_4\text{AA}'_3\text{MM}'_3\text{O}_{15}$ zeigt Tab. IV. Die Beispiele zeigen, daß ausgewogene Werte bei getrennten Ladungen auf den M- und M'-Positionen (Pt^{4+} , Zn^{2+}) nur zu erzielen sind, wenn in den $^1[\text{AO}_3]$ -Ketten die Ladung A^{3+} vorliegt. Bei einer Gleichverteilung der Ladungen auf den M- und M'-Positionen

($\text{M}^{2,5+}$, $\text{M}'^{2,5+}$; Beispiel $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) und der Ladung A^{3+} in den $^1[\text{AO}_3]$ -Ketten sind die *MAPLE-Werte unausgeglichen. Ist die Ladungsverteilung auf den M- und M'-Positionen gleich (M^{3+} in $\text{Ba}_6\text{Nd}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$), so müssen die $^1[\text{AO}_3]$ -Ketten mit A^{2+} besetzt sein. Die ausgewählten Beispiele bestätigen den anhand der Polyedergröße getroffenen Austausch von Ba^{2+} gegen Sm^{3+} in den $^1[\text{BaO}_3]$ -Ketten.

Das hier vorgestellte Ergebnis veranlaßt weitere Untersuchungen, bei denen Pt^{4+} und Zn^{2+} durch andere vier- bzw. zweiwertige Metalle ersetzt werden.

Dank

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

-
- [1] C. Michel, B. Raveau, J. Solid State Chem. **49**, 150 (1983).
 - [2] Hk. Müller-Buschbaum, Ch. Rabbow, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 529 (1993).
 - [3] Ch. Rabbow, Hk. Müller-Buschbaum, J. Alloys Comp. **206**, 163 (1994).
 - [4] Hk. Müller-Buschbaum, S. Möhr, J. Less-Comm. Met. **170**, 127 (1991).
 - [5] M. Taibi, J. Aride, J. Darriet, A. Boukhari, J. Less-Comm. Met. **169**, 217 (1991).
 - [6] M. Taibi, J. Aride, E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise, P. Porcher, P. Caro, J. Solid State Chem. **74**, 329 (1988).
 - [7] C. Michel, L. Er-Rakho, B. Raveau, J. Solid State Chem. **42**, 176 (1982).
 - [8] Hk. Müller-Buschbaum, P. Sonne, J. Less-Comm. Met. **167**, 193 (1990).
 - [9] M. Taibi, J. Aride, J. Darriet, A. Moqine, A. Boukhari, J. Solid State Chem. **86**, 233 (1990).
 - [10] Ch. Rabbow, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 529 (1993).
 - [11] O. Sfreddo, Diplomarbeit, Kiel 1995.
 - [12] Ch. Rabbow, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck (1/96).
 - [13] Ch. Rabbow, Dissertation, Kiel (1994).
 - [14] Ch. Rabbow, O. Sfreddo, und Hk. Müller-Buschbaum, Z. Naturforsch., im Druck.
 - [15] I. Rüter, Hk. Müller-Buschbaum, Monatsh. Chem. **120**, 1069 (1989).
 - [16] H. Mevs, Hk. Müller-Buschbaum, J. Less-Comm. Met. **158**, 147 (1990).
 - [17] H. Mevs, Hk. Müller-Buschbaum, J. Less-Comm. Met. **157**, 173 (1990).
 - [18] H. Mevs, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **584**, 114 (1990).
 - [19] I. Rüter, Hk. Müller-Buschbaum, J. Less-Comm. Met. **162**, 175 (1990).
 - [20] F.-D. Martin, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **617**, 84 (1992).
 - [21] H. Ünsal, Diplomarbeit, Kiel (1995).
 - [22] S. Meyer, Diplomarbeit, Kiel (1995).
 - [23] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Determination, Göttingen (1986).
 - [24] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen (1993).
 - [25] C. K. Johnson, Report ORNL-3794, Oak Ridge, National Laboratory, TN (1965).
 - [26] K.-B. Plötz, Dissertation Universität Kiel, (1982).
 - [27] R. Hoppe, Angew. Chem. **78**, 52 (1966).
 - [28] R. Hoppe, Adv. Fluor. Chem. **6**, 387 (1970).
 - [29] R. Hoppe, Z. Naturforsch. **50**, 555 (1995).
 - [30] MolEN, An interactive structure solution procedure, Enraf-Nonius, Delft, Netherlands (1990).