

## Letter

---

### Ein Beitrag über $\text{KCuTa}_3\text{O}_9$

O. Harneit und Hk. Müller-Buschbaum

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

(Eingegangen am 18. Dezember 1991)

Vor einigen Jahren wurde über die interessanten Strukturen von  $\text{KCuNb}_3\text{O}_9$  und  $\text{KCuTa}_3\text{O}_9$  [1] berichtet. Diese kristallisieren mit einer modifizierten Kristallstruktur der tetragonalen Wolframbronzen. Zwischen der tetragonalen Wolframbronze, wie sie beispielsweise für  $\text{Pb}_5\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  [2, 3] und  $\text{Ba}_6\text{CoNb}_9\text{O}_{30}$  [4] beobachtet wurde und  $\text{Ba}_4\text{CoTa}_{10}\text{O}_{30}$  [5], welches zum  $\text{Na}_2\text{Nb}_{12}\text{O}_{30}\text{F}_2$ -Typ [6, 7] gehört, gibt es feine Unterschiede in der Verknüpfung der  $\text{NbO}_6$ -Oktaeder. Hierdurch deformieren sich die Viereckttunnel im Oktaedergerüst der Wolframbronze, so dass auch die kleinen  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen hinreichend nahe gelegene  $\text{O}^{2-}$  als Koordinationspartner finden.

In  $\text{KCuTa}_3\text{O}_9$  ist die Oktaedervernetzung erneut geringfügig modifiziert.  $\text{Cu}^{2+}$  besetzt die deformierten Viereckttunnel und erhält eine (4+2)-Koordination bzw. eine quadratisch planare Umgebung von  $\text{O}^{2-}$ -Ionen. Die Kristallstrukturen von  $\text{KCuNb}_3\text{O}_9$  und  $\text{KCuTa}_3\text{O}_9$  wurden in Ermangelung von Einkristallen an mikrokristallinem Material gelöst [1]. Dies bedingt verständliche Unsicherheiten in der Parameterbestimmung der leichten Sauerstofflagen. Die (4+2)-Koordination von  $\text{O}^{2-}$  um  $\text{Cu}^{2+}$  kann als deformiertes trigonales Prisma aufgefasst werden, sofern die ermittelten Cu-O-Abstände zuverlässig genug bestimmt sind.

In den eigenen Untersuchungen gelang es unter Verwendung von Schmelzmitteln, Einkristalle von  $\text{KCuTa}_3\text{O}_9$  zu präparieren und damit die Atomlagen erneut zu verfeinern.

Zur Synthese von  $\text{KCuTa}_3\text{O}_9$  wurden  $\text{CuO}$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  im Verhältnis 1:1 vermischt, zu Tabletten verpresst und im Platintiegel mit dem Schmelzmittel  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  mehrere Tage auf  $950^\circ\text{C}$  erhitzt. Es bilden sich dunkelbraune Einkristalle, die mechanisch isoliert wurden. Mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) wurden mehrere Einkriställchen analytisch untersucht. Mit standardfreier Messtechnik ergab sich ein Verhältnis der Metalle von  $\text{K}:\text{Cu}:\text{Ta} = 1:1:3$ . Das Schmelzmittel  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  hatte sich partiell an der Verbindungsbildung beteiligt, was verständlich macht, dass auf diese Weise keine phasenreinen Präparate erhalten werden können.

In Tabelle 1 sind die mit Weissenbergaufnahmen und Vierkreisdiffraktometermessungen erhaltenen kristallographischen Daten und Messbedingungen wiedergegeben. Die ermittelten Gitterkonstanten zeigen, dass die dargestellte Verbindung mit dem bereits an Pulvern untersuchten Stoff  $\text{KCuTa}_3\text{O}_9$  identisch ist. Tabelle 2 gibt die endgültig verfeinerten Parameter wieder. Die wichtigsten Metall-Sauerstoffabstände enthält Tabelle 3.

Das wesentliche Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse an  $\text{KCuTa}_3\text{O}_9$ -Einkristallen wird durch die veränderten Parameter bestimmt. Der Einfluss auf die ohnehin langen Abstände von  $\text{K}^+$  zu  $\text{O}^{2-}$  ist untypisch, da die Koordinationszahl von  $\text{K}^+$  wegen der stetig steigende K-O-Abstände nicht scharf definierbar ist. Von starkem Einfluss sind die Parameterverschiebungen jedoch auf die Koordination der zwei Kupferlagen. In beiden Fällen ist jetzt eine starke Differenzierung in vier nahe und acht ferne Nachbarn (vgl. Tabelle 3) zu beobachten. Unter Bezug auf die gemittelten kurzen Cu-O-Abstände ( $\text{Cu}(1)\text{-O} = 2,1 \text{ \AA}$  und  $\text{Cu}(2)\text{-O} = 1,9 \text{ \AA}$ ) zeigen die entfernteren vier  $\text{O}^{2-}$ -Nachbarn um 38 bzw. 47% längere Abstände.  $\text{Cu}^{2+}$  wird somit als verzerrt quadratisch planar von  $\text{O}^{2-}$  koordiniert angesehen. Abbildung 1 zeigt die Orientierung der senkrecht zueinanderstehenden  $\text{CuO}_4$ -Polygone in den deformierten Viereckstunneln des modifizierten Oktaedergerüsts einer tetragonalen Wolframbronze. Der auffällige Gesichtspunkt an dieser Beobachtung betrifft die kristallchemische Rolle von  $\text{Cu}^{2+}$ . Mit Blick auf die Bronzestruktur, deren Oktaedergerüst als anionischer Bestandteil der Kristallstruktur aufgefasst wird, ist rein formal  $\text{Cu}^{2+}$  wie  $\text{K}^+$  ein Kation.  $\text{Cu}^{2+}$  in planarer Koordination gehört kristallchemisch zu den Oxocupraten [8], d.h. auch  $\text{Cu}^{2+}$  ist, wie  $\text{Ta}^{5+}$ , Bestandteil der anionischen Teilstruktur von  $\text{KCuTa}_3\text{O}_9$ .

TABELLE 1

Kristallographische Daten und Messbedingungen für  $\text{KCuTa}_3\text{O}_9$ 

Gitterkonstanten ( $\text{\AA}$ )	$a = 8,850(9)$ ; $b = 10,144(3)$ ; $c = 7,629(3)$
Zellvolumen ( $\text{\AA}^3$ )	684,95
Auslöschungen	$0kl: k+l=2n$ ; $h_0l: l=2n$
Raumgruppe	$C_{2v}^6\text{-Pnc}2$
Zahl d. Formeleinheiten pro EZ	4
Diffraktometer	Vierkreis, Siemens AED 2
Strahlung/Monochromator	$\text{Mo K}\alpha$ , Graphit
Korrektur	Polarisation/Lorentz, Untergrund
$2\theta$ -Bereich	$5^\circ\text{-}80^\circ$
Abtastung	$\Omega\text{-}2\theta$
$\Omega$ -Schrittweite	0,030
Zeit/Schritt	Variabel, 1 bis 3 s
Anzahl der gemessenen Reflexe	2479
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	$1688(F_0 > 4\sigma(F_0))$
Nichtberücksichtigte Reflexe	$758(F_0 < 4\sigma(F_0))$
Anisotroper Gütefaktor	$R = 0,045$

TABELLE 2  
Atomparameter<sup>a</sup> für  $\text{KCuTa}_3\text{O}_9$

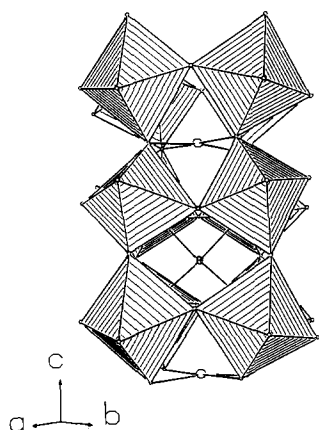
	Lage	$x$	$y$	$z$	$B(\text{\AA}^2)$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$
Ta1	4c	0,4291(1)	0,2567(8)	0,0		0,12(2)	0,03(10)	0,58(3)	-0,01(5)
Ta2	4c	0,8002(1)	0,4355(1)	0,9986(6)		0,10(3)	0,74(4)	0,54(4)	0,21(3)
Ta3	4c	0,7989(1)	0,0623(1)	0,9915(7)		0,19(3)	0,21(3)	0,90(5)	0,17(2)
Cu1	2b	0,5	0,0	0,2569(23)		0,69(15)	0,59(15)	0,75(21)	0,27(13)
Cu2	2b	0,5	0,0	0,7421(25)		0,49(14)	0,48(14)	0,54(19)	-0,32(12)
K	4c	0,0847(7)	0,2576(20)	0,2470(28)		0,35(13)	2,52(24)	0,41(16)	-0,01(25)
O1	2a	0,0	0,0	0,056(3)	0,39(25)				
O2	2a	0,0	0,0	0,423(3)	1,10(27)				
O3	4c	0,286(3)	0,126(2)	-0,051(3)	0,31(22)				
O4	4c	0,270(3)	0,386(2)	0,045(3)	0,41(23)				
O5	4c	0,584(3)	0,381(3)	0,082(3)	0,69(21)				
O6	4c	0,591(3)	0,392(3)	0,425(3)	0,70(28)				
O7	4c	0,858(2)	0,246(3)	-0,018(3)	0,26(21)				
O8	4c	0,439(3)	0,190(2)	0,260(3)	0,85(23)				
O9	4c	0,149(2)	0,560(2)	0,270(3)	0,55(23)				
O10	4c	0,264(2)	0,554(2)	0,737(3)	0,79(24)				

<sup>a</sup>Standardabweichungen in Klammern.

TABELLE 3

Interatomare Abstände (Å)<sup>a</sup> für  $\text{KCuTa}_3\text{O}_9$ 

Ta1-O3	1,874(24)	Ta2-O4	1,947(1)
Ta1-O8	1,911(26)	Ta2-O2	1,972(2)
Ta1-O4	1,955(6)	Ta2-O7	1,993(33)
Ta1-O5	1,965(25)	Ta2-O10	2,078(25)
Ta1-O8	2,098(26)	Ta2-O5	2,091(24)
Ta1-O6	2,158(6)	Ta2-O9	2,119(22)
Ta3-O9	1,753(22)	K-O4	2,600(17); 3,160(19)
Ta3-O7	1,937(33)	K-O3	2,635(28); 3,182(29)
Ta3-O1	1,952(7)	K-O7	2,691(23); 2,851(24)
Ta3-O10	1,955(26)	K-O9	2,780(26); 3,124(30)
Ta3-O6	1,964(3)	K-O2	3,033(20); 3,566(21)
Ta3-O3	2,078(24)	K-O1	3,085(24); 3,487(27)
		K-O8	3,212(23)
		K-O10	3,539(30)
Cu1-O8	2,002(23) (2×)	Cu2-O5	1,872(24) (2×)
Cu1-O10	2,165(22) (2×)	Cu2-O6	1,948(1) (2×)
Cu1-O5	2,857(29) (2×)	Cu2-O3	2,777(22) (2×)
Cu1-O6	2,874(16) (2×)	Cu2-O4	2,783(2) (2×)
Cu1-O4	3,211(12) (2×)	Cu2-O9	3,173(21) (2×)
Cu1-O3	3,277(26) (2×)	Cu2-O8	3,194(23) (2×)

<sup>a</sup>Standardabweichungen in Klammern.Abb. 1. Darstellung der  $\text{CuO}_4$ -Polygone in dem Viereckstunnel.  $\text{TaO}_6$ -Oktaeder, schraffiert; Cu(1), grosse offene Kugel; Cu(2), gekreuzte Kugel; O, kleine offene Kugel.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage VAX 8550 der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifiziertem ORTEP-Programm [9, 10] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-

technische Zusammenarbeit mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56035, 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 D. Groult, M. Hervieu und B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, 53 (1984) 184.
- 2 W. M. Francombe und B. Lewis, *Acta Crystallogr.*, 11 (1958) 696.
- 3 H. Brusset, H. Giller-Pendrant und S. D. Voliotis, *Mater. Res. Bull.*, 6 (1971) 5.
- 4 U. Lehmann und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 480 (1981) 149.
- 5 B. Jasper-Tönnies und Hk. Müller-Buschbaum, *Monatsh. Chem.*, 115 (1984) 1151.
- 6 S. Anderson, *Acta Chem. Scand.*, 19 (1965) 2285.
- 7 M. Lundberg, *Acta Chem. Scand.*, 19 (1965) 2274.
- 8 Hk. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 741; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 723.
- 9 C. K. Johnson, *Rep. ORNL-3794*, 1965 (Oak Ridge National Laboratory, TN).
- 10 K.-B. Plötz, *Dissertation*, Universität Kiel, 1982.