

## Ein neues Oxotantalat mit bronzeähnlicher Kristallstruktur: $\text{Ba}_4\text{CoTa}_{10}\text{O}_{30}$

Bernd Jasper-Tönnies und Hanskarl Müller-Buschbaum\*

Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel,  
D-2300 Kiel, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 16. März 1984. Angenommen 3. Mai 1984)

*A New Oxotantalate with a Crystal Structure  
Related to the Bronze-Typ:  $\text{Ba}_4\text{CoTa}_{10}\text{O}_{30}$*

Solide state reactions lead to the hitherto unknown compound  $\text{Ba}_4\text{CoTa}_{10}\text{O}_{30}$ . X-ray single crystal work (space group  $C_{2v}^{14}$ -Amm2,  $a = 3.905$ ,  $b = 10.203$  and  $c = 14.954$  Å) shows, that the octahedron network of  $\text{Ba}_4\text{CoTa}_{10}\text{O}_{30}$  is conform to the  $\text{Na}_2\text{Nb}_{12}\text{O}_{30}$   $F_2$ -Type. On the other hand the occupation of the tunnels is related to the bronze-structure. The different structure types are discussed.

(Keywords: Barium; Cobalt; Tantalum; Oxygen; X-Ray-structure)

### Einleitung

Die Kristallchemie der Oxometallate mit Bronzestruktur ist bis heute unerforscht und voller Überraschungen. Die Ursachen hierfür sind im Aufbau dieses Strukturtyps und der damit zusammenhängenden Variabilität der Zusammensetzung von Verbindungen mit Bronzestruktur zu suchen. Zur Veranschaulichung sei auf Abb. 1 verwiesen, die in projektiver Darstellung ein Oktaedergerüst erkennen läßt. Diese charakteristische Oktaederverknüpfung leitet sich durch Drehung<sup>1</sup> oder Spiegelung<sup>2</sup> von Oktaeder-Viererblöcken von der  $\text{ReO}_3$ -Struktur ab. Wie Abb. 1 zeigt, existieren im Oktaedergerüst Hohlräume, die bei der gewählten projektiven Darstellung drei-, vier- und fünfeckige Gestalt besitzen. Die bisher beobachtete Fülle von Verbindungen mit Bronze-Struktur beruht darauf, daß sowohl das Oktaedergerüst, als auch die verschiedenen tunnelförmigen Hohlräume ungeordnet besetzt werden können. Ersetzt man formal in der klassischen Kalium-Wolframbronze  $\text{K}_x\text{WO}_3$  ( $\cong \text{K}_{10-x}\text{W}_{10}\text{O}_{30}$ ;  $x < 1$ ) (Lit.<sup>3</sup>)  $\text{K}^+$  gegen große zweiwertige Ionen wie  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  und gleichzeitig  $\text{W}^{6+}$  gegen  $\text{Nb}^{5+}$ , so erhält man zum Beispiel  $\text{Pb}_5\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  (Lit.<sup>4,5</sup>). Hier sind die Fünfeck-Hohlräume komplett, die Viereck-

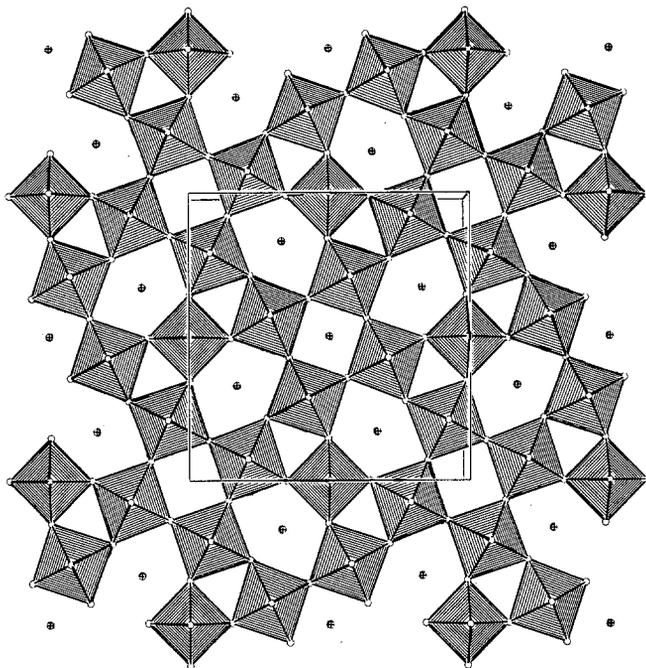


Abb. 1

Hohlräume jedoch nur zur Hälfte mit  $M^{2+}$ -Ionen besetzt.  $Nb^{5+}$  ist in weiten Bereichen gegen andere Ionen ersetzbar. Beispiele hierfür sind:  $Ba_6(CoNb_9)O_{30}$  (Lit. <sup>6</sup>),  $Ba_6(Ti_2Nb_8)O_{30}$  (Lit. <sup>7</sup>),  $Ba_5Bi(Ti_3Nb_7)O_{30}$ ,  $Ba_4La_2(Ti_4Nb_6)O_{30}$  und  $Ba_3La_3(Ti_5Nb_5)O_{30}$  (Lit. <sup>8,9</sup>). Die in den Formeln eingeklammerten Elemente besetzen das Oktaedergerüst ungeordnet. An den ausgewählten Beispielen erkennt man zugleich, daß auch das große  $M^{2+}$ -Ion in den tunnelförmigen Hohlräumen ersetzt werden kann. Wesentlich ist unter Wahrung der Elektronenneutralität offenbar nur, daß der Ersatz von  $Ba^{2+}$  gegen große Ionen erfolgt. An der Kristallchemie von Oxometallaten mit Bronzestruktur fällt auf, daß Tantalate kaum untersucht wurden. Bekannt sind beispielsweise  $Pb_5Ta_{10}O_{30}$  (Lit. <sup>10</sup>),  $Sr_5Ta_{10}O_{30}$  und  $Ba_5Ta_{10}O_{30}$  (Lit. <sup>11</sup>). Bisher herrscht der Eindruck vor, daß das Oktaedergerüst relativ starr ist, so daß kleine Ionen nicht die Positionen der großen  $M^{2+}$ -Teilchen einnehmen können. Die Verbindungen  $Na_2Nb_{12}O_{30}(OH, F)_2$  (Lit. <sup>12</sup>) ( $\cong (Na_2Nb_2)Nb_{10}O_{30}(OH, F)_2$ ) und  $Li_2Nb_{12}O_{30}F_2$  (Lit. <sup>13</sup>) beweisen dies, da  $Nb^{5+}$  im „Fünfecktunnel“ eine andere Position mit kleinerer Koordinationszahl und kürzeren Abständen einnimmt. Streng genommen sind diese Verbindungen nicht mit der Bronzestruktur isotyp.

Soeben gelang die Synthese eines Oxotantalats der Formel  $\text{Ba}_4\text{CoTa}_{10}\text{O}_{30}$ , dessen Kristallchemie die bisherigen Vorstellungen der Bronze- bzw. bronzeverwandten Strukturen erweitert und revidiert.

### Ergebnisse und Diskussion

#### *Darstellung und röntgenographische Strukturbestimmung von $\text{Ba}_4\text{CoTa}_{10}\text{O}_{30}$*

Erhitzt man  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5 = 4:2:5$  auf  $1360^\circ\text{C}$ , so sintert das Reaktionsprodukt stark zusammen. Nach 2 h wird die Temperatur auf  $1300^\circ\text{C}$  abgesenkt und zur Kristallisation mindestens 15 h getempert. Ein Überschuß an CoO (welches durch thermischen Abbau des Oxalats entsteht) ist für die Bildung von  $\text{Ba}_4\text{CoTa}_{10}\text{O}_{30}$  unbedingt erforderlich. Die isolierten, kräftig blauen Einkristalle wurden analytisch mit einem energiedispersiven Meßsystem (Elektronenmikroskop JEOL T200, EDX PGT III) untersucht.

Mit *Weissenberg*-Precessions- und Vierkreisdiffraktometermessungen (PHILIPS PW 1100, MoK $\alpha$ -Strahlung) wurden die Gitterkonstanten der orthorhombisch kristallisierenden Verbindung  $\text{Ba}_4\text{CoTa}_{10}\text{O}_{30}$  bestimmt.

$$a = 3,905 (1) \quad b = 10,203 (2) \quad c = 14,954 (2) \text{ \AA}$$

Die systematisch beobachtbaren Reflexe [(*hkl*) und (*okl*) mit  $k + l = 2n$ , (*h0l*) und (*00l*) mit  $l = 2n$ , (*hk0*) und (*ok0*) mit  $k = 2n$  sowie (*h00*) alle vorhanden] führen zu den charakteristischen Raumgruppen

$$\text{D}_{2h}^{19}\text{-Ammm}, \text{C}_{2v}^{14}\text{-Amm2}, \\ \text{C}_{2v}^{11}\text{-A2mm} \text{ und } \text{D}_2^6\text{-A222}.$$

Während der Strukturaufklärung mußte die höchstsymmetrische Raumgruppe zugunsten der azentrischen Raumgruppe  $\text{C}_{2v}^{14}\text{-Amm2}$  verlassen werden.

Dreidimensionale *Patterson*-synthesen erlaubten die Zuordnung der stark streuenden Ionen  $\text{Ta}^{5+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$ , mit *Fourier*-synthesen wurden die leichteren  $\text{Co}^{2+}$ - und  $\text{O}^{2-}$ -Ionen in der Elementarzelle bestimmt. Mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden die Parameter verfeinert. Tabelle 1 gibt die endgültigen Parameter wieder. Der Gütefaktor für 2674 symmetrieunabhängige Reflexe ( $F_0 \geq 6\sigma F_0$ ) beträgt bei isotroper Verfeinerung der Temperaturfaktoren  $R = 0,094$ . Es fällt auf, daß  $\text{Ba}_1$  einen relativ großen isotropen Temperaturfaktor besitzt. Anisotrope Verfeinerungen dieser Position ( $u_{11} = 0,008$ ,  $u_{22} = 0,052$ ,  $u_{33} = 0,002$ ,  $u_{23} = 0,005$ ,  $u_{13} = u_{12} = 0$ ) zeigen ein ausgeprägtes Schwingungsellipsoid in Richtung der *b*-Achse. Dies entspricht genau der größten Ausdehnung des noch zu beschreibenden voluminösen „Fünfeck-Tunnels“ in dieser Kristallstruktur. Die ebenfalls großen Temperaturfaktoren von  $\text{O}_{VI}$  und  $\text{O}_{VII}$  besitzen kein ausgeprägt anisotropes Verhalten. *Fourier*- und ( $F_0 - F_c$ )-Synthesen

Tabelle 1. *Parameter für Ba<sub>4</sub>CoTa<sub>10</sub>O<sub>30</sub> (Standardabweichungen in Klammern). In der Raumgruppe C<sub>2v</sub><sup>14</sup>-Amm2 sind folgende Punktlagen besetzt*

	Punktlage	x	y	z	B[Å <sup>2</sup> ]	
	Ta <sub>I</sub>	(2a)	0	0	0,2027 (5)	0,25 (1)
	Ta <sub>II</sub>	(4d)	0	0,3155 (2)	0,0769 (4)	0,10 (1)
	Ta <sub>III</sub>	(4d)	0	0,3156 (3)	0,3304 (4)	0,66 (2)
	Ba <sub>I</sub>	(2b)	0,5	0	0,4044 (3)	1,22 (7)
	Ba <sub>II</sub>	(2b)	0,5	0	0	0,95 (6)
0,5	Co	(2b)	0,5	0	0,7018 (25)	0,87 (8)
	O <sub>I</sub>	(2b)	0,5	0	0,207 (5)	1,34 (15)
	O <sub>II</sub>	(4e)	0,5	0,316 (2)	0,048 (2)	0,55 (8)
	O <sub>III</sub>	(4d)	0,5	0,340 (4)	0,314 (3)	1,89 (20)
	O <sub>IV</sub>	(4d)	0	0,141 (4)	0,112 (3)	1,11 (20)
	O <sub>V</sub>	(4d)	0	0,129 (2)	0,304 (2)	0,37 (8)
	O <sub>VI</sub>	(4d)	0	0,245 (8)	0,448 (5)	2,34 (23)
	O <sub>VII</sub>	(4d)	0	0,339 (4)	0,317 (3)	2,81 (27)
	O <sub>VIII</sub>	(2a)	0	0	0,870 (3)	0,87 (18)
	O <sub>IX</sub>	(2a)	0	0	0,529 (2)	0,28 (11)

zeigen keine Restelektronendichten ( $\Delta\rho < 2e\text{\AA}^{-2}$ ) in der Nähe dieser Sauerstoffpositionen, so daß diese Punktlagen ausverfeinert sind.

Ein Vergleich berechneter Werte ( $F_c$ ) mit beobachteten Daten ( $F_0$ ) wird an anderer Stelle veröffentlicht<sup>14</sup>.

In Tabelle 2 sind die Metall-Sauerstoffabstände zusammengestellt.

Tabelle 2. *Interatomare Abstände für Ba<sub>4</sub>CoTa<sub>10</sub>O<sub>30</sub> [Å] (Standardabweichungen in Klammern)*

Ta <sub>I</sub> —O <sub>I</sub>	1,95 (1) (2 ×)	Ba <sub>I</sub> —O <sub>IX</sub>	2,70 (2) (2 ×)
—O <sub>IV</sub>	1,98 (4) (2 ×)	—O <sub>V</sub>	2,80 (2) (4 ×)
—O <sub>V</sub>	2,00 (3) (2 ×)	—O <sub>II</sub>	2,85 (2) (2 ×)
		—O <sub>I</sub>	2,95 (8)
		—O <sub>VI</sub>	3,24 (6) (4 ×)
Ta <sub>II</sub> —O <sub>II</sub>	2,00 (1) (2 ×)	Ba <sub>II</sub> —O <sub>VIII</sub>	2,75 (4) (2 ×)
—O <sub>IV</sub>	1,86 (4)	—O <sub>IV</sub>	2,95 (3) (4 ×)
—O <sub>VI</sub>	2,03 (8)	—O <sub>I</sub>	3,10 (8)
—O <sub>VII</sub>	2,11 (5)	—O <sub>III</sub>	3,22 (4) (2 ×)
—O <sub>IX</sub>	2,02 (1)	—O <sub>II</sub>	3,31 (2) (2 ×)
		—O <sub>VI</sub>	3,35 (6) (4 ×)
Ta <sub>III</sub> —O <sub>III</sub>	1,98 (1) (2 ×)	Co—O <sub>III</sub>	2,34 (5) (2 ×)
—O <sub>V</sub>	1,95 (2)	—O <sub>VII</sub>	2,56 (3) (4 ×)
—O <sub>VI</sub>	1,90 (8)	—O <sub>II</sub>	2,96 (4) (2 ×)
—O <sub>VII</sub>	1,71 (5)	—O <sub>VIII</sub>	3,19 (5) (2 ×)
—O <sub>VIII</sub>	1,97 (2)	—O <sub>IX</sub>	3,24 (4) (2 ×)

*Beschreibung der Kristallstruktur von  $\text{Ba}_4\text{CoTa}_{10}\text{O}_{30}$* 

Die voranstehende Strukturermittlung von  $\text{Ba}_4\text{CoTa}_{10}\text{O}_{30}$  zeigt ein unerwartetes Ergebnis: Der charakteristische Aufbau des  $\text{TaO}_6$ -Oktaedergerüsts entspricht nicht demjenigen der recht ähnlich zusammengesetzten Bronzen (z. B.  $\text{Ba}_6\text{CoNb}_9\text{O}_{30}$ ), sondern gehört zum Bautyp  $\text{Na}_2\text{Nb}_{12}\text{O}_{30}\text{F}_2$ . In Abb. 2 wird die Verknüpfung der  $\text{TaO}_6$ -Oktaeder in der

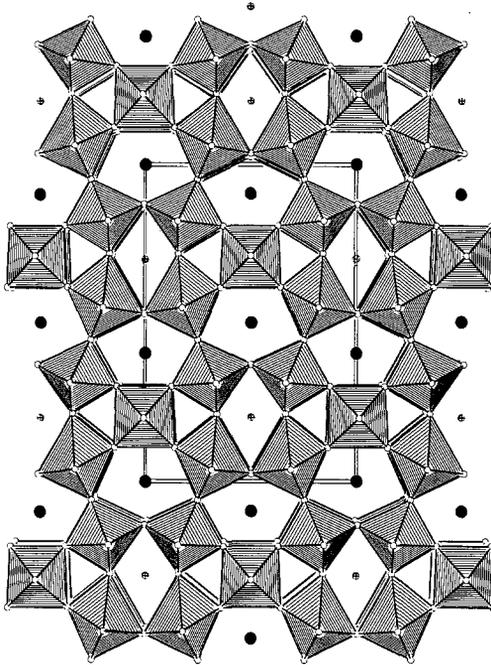


Abb. 2

üblichen projektiven Darstellung längs  $[100]$  wiedergegeben. Deutlich sind die Dreieck-, Viereck- und Fünfeck Hohlräume zu erkennen, die durch Oktaederdrehung aus der  $\text{ReO}_3$ -Struktur erhalten werden können. Abb. 3 zeigt hierzu ergänzend, daß die Drehung von je vier eckenverknüpften Oktaedern der  $\text{ReO}_3$ -Struktur in der  $b/c$ -Ebene zu zwei verschiedenen Verknüpfungsmustern führt. Das erste entspricht dem Muster der Bronzen, das zweite dem  $\text{Na}_2\text{Nb}_{12}\text{O}_{30}\text{F}_2$ -Typ, bzw. der hier untersuchten Verbindung  $\text{Ba}_4\text{CoTa}_{10}\text{O}_{30}$ . Damit sind jedoch die Parallelen im Aufbau von  $\text{Ba}_4\text{CoTa}_{10}\text{O}_{30}$  mit anderen Strukturtypen bereits erschöpft. In der Besetzung der drei verschiedenen Hohlräumtypen lassen sich die Unterschiede deutlich erkennen. Ein markanter Unterschied zwischen

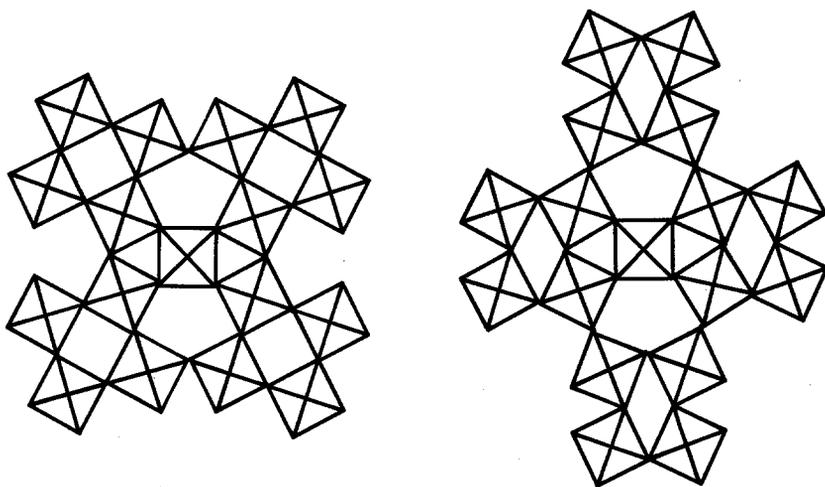


Abb. 3

$\text{Ba}_4\text{CoTa}_{10}\text{O}_{30}$  (A) und der verwandten Bronze  $\text{Ba}_6\text{CoNb}_9\text{O}_{30}$  (B) bzw. dem  $\text{Na}_2\text{Nb}_{12}\text{O}_{30}\text{F}_2$ -Typ (C) ist in der Besetzung des Viereckhohlraumes (vgl. Abb. 1 und 2) zu sehen. In der hier untersuchten Verbindung (A) wird dieser Tunnel im Oktaedergerüst durch das relativ kleine  $\text{Co}^{2+}$ -Ion besetzt, allerdings jeder Platz im statistischen Mittel nur zur Hälfte. Bemerkenswert ist die Anpassung der Abstände  $\text{Co}-\text{O}$  an das kleine  $\text{Co}^{2+}$ -Ion. Wie Tab. 2 zeigt, hat  $\text{Co}^{2+}$  sechs  $\text{O}^{2-}$ -Nachbarn im Abstand von 2,34—2,56 Å und sechs weitere mit 2,96—3,24 Å. Diese Differenzierung in kürzere und weitere  $\text{O}^{2-}$ -Nachbarn drückt sich gegenüber der Bronzestruktur in einer starken Deformation der Viereckhohlräume (vgl. Abb. 3) aus. Im gleichen Tunnel der Bronze  $\text{Ba}_6\text{CoNb}_9\text{O}_{30}$  (B) hat  $\text{Ba}^{2+}$  12  $\text{O}^{2-}$ -Nachbarn im Abstand von 2,80 Å, während in der Verbindung (C) diese Tunnelpositionen überhaupt nicht besetzt sind. Interessant ist auch die Besetzung der voluminösen Fünfecklücke in den Verbindungen (A), (B) und (C). Aus dem bisher vorliegendem experimentellen Material geht hervor, daß in den Bronzen stets die großen  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen diese Tunnel besetzen, wobei große Koordinationszahlen von fünfzehn erreicht werden<sup>6</sup>. Übersteigt die Anzahl dieser Ionen je Formeleinheit den Wert vier, so werden die überschüssigen Ionen im nächstkleineren Viereckhohlraum eingebaut. Diese Beobachtung gilt auch, wie die in der Einleitung aufgeführten Beispiele zeigen, für eine Kombination von  $\text{Ba}^{2+}$  mit  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  usw. Allerdings zeigen spätere Experimente an  $(\text{Ba}_4\text{Na}_2)\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  (Lit.<sup>15</sup>), daß eine statistische Besetzung des Viereckhohlraumes mit  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Na}^+$  nicht ausgeschlossen werden kann<sup>16</sup>. Die hier untersuchte Verbindung gehört unter diesem Gesichtspunkt voll zu

den Bronzen, obwohl ihr Aufbau des  $\text{TaO}_6$ -Oktaedergerüsts dem  $\text{Na}_2\text{Nb}_{12}\text{O}_{30}\text{F}_2$ -Typ entspricht. Die eigentliche Ausnahme stellt  $\text{Na}_2\text{Nb}_{12}\text{O}_{30}\text{F}_2 = (\text{Na}_2\text{Nb}_2)\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}\text{F}_2$  selbst dar. Hier sind die großen Fünfeckhohlräume neben  $\text{Na}^+$  mit den ungewöhnlich kleinen  $\text{Nb}^{5+}$ -Ionen besetzt. Dies ist nur möglich, weil der Fünfecktunnel längs [100] weitere Positionen enthält, deren Abstände zu den Koordinationspartnern  $\text{O}^{2-}$  der Tunnelwände viel kürzer sind als für die bisher betrachteten  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen.  $\text{Nb}^{5+}$  ist quasi planar durch fünf  $\text{O}^{2-}$  mit Abständen von 1,96–2,13 Å koordiniert. Hinzu kommen zwei  $\text{F}^-$ -Ionen, die zu einer pentagonalen Bipyramide ergänzen. Man beachte dabei, daß nun  $\text{F}^-$  die Position des  $\text{Ba}_{\text{III}}^{2+}$ -Ions in  $\text{Ba}_4\text{CoTa}_{10}\text{O}_{30}$  einnimmt, d. h. maximal 15  $\text{O}^{2-}$ -Nachbarn besitzt. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Besetzung der großen Fünfecktunnel durch kleine Ionen dann möglich ist, wenn im Tunnel auch Anionen eingelagert werden. Die Auffüllung des Vierecktunnels mit kleinen Ionen führt zu einer starken Deformierung, d. h. Abstandsverkürzung zu den Tunnelwänden. Dies ist offenbar nicht im Oktaedergerüst der Bronzestruktur möglich, deshalb kristallisiert  $\text{Ba}_4\text{CoTa}_{10}\text{O}_{30}$  im  $\text{Na}_2\text{Nb}_{12}\text{O}_{30}\text{F}_2$ -Typ.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung mit wertvollen Sachmitteln.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage PDP 10 der Universität Kiel ausgeführt. Die Abb. 1 und 2 wurden mit einem modifizierten ORTEP-Programm<sup>17,18</sup> erhalten.

### Literatur

- <sup>1</sup> Hyde B. G., O'Keefe M., *Acta Cryst.* **A 29**, 243 (1973).
- <sup>2</sup> Bovin J.-D., Andersson S., *J. Solid State Chem.* **18**, 347 (1976).
- <sup>3</sup> Magnéli A., Blomberg B., *Acta Chem. Scand.* **5**, 372 (1951).
- <sup>4</sup> Francombe M. W., Lewis B., *Acta Cryst.* **11**, 696 (1958).
- <sup>5</sup> Brusset H., Gillier-Pandraud H., Voliotis S. D., *Mater. Res. Bull.* **6**, 5 (1971).
- <sup>6</sup> Lehmann U., Müller-Buschbaum Hk., *Z. anorg. allg. Chem.* **480**, 149 (1981).
- <sup>7</sup> Jamieson P. B., Abrahams S. C., *Acta Cryst.* **B 24**, 984 (1968).
- <sup>8</sup> Ikeda T., Haraguchi T., *Japan J. Appl. Phys.* **9**, 285 (1970).
- <sup>9</sup> Ikeda T., Haraguchi T., Onudera Y., Saito T., *Japan J. Appl. Phys.* **10**, 987 (1971).
- <sup>10</sup> Subbarao E. C., Shirane G., Jona F., *Acta Cryst.* **13**, 226 (1960).
- <sup>11</sup> Ismailzade I. G., *Kristallografiya* **4**, 658 (1959).
- <sup>12</sup> Andersson S., *Acta Chem. Scand* **19**, 2285 (1965).
- <sup>13</sup> Lundberg M., *Acta Chem. Scand.* **19**, 2274 (1965).
- <sup>14</sup> Jasper-Tönnies B., Geplante Dissertation, Kiel, 1984.
- <sup>15</sup> Rubin J. J., Van Uitert L. G., Levinstein H. J., *J. Cryst. Growth* **1**, 315 (1967).
- <sup>16</sup> Jamieson P. B., Abrahams S. C., Bernstein J. L., *J. Chem. Phys.* **50**, 4352 (1969).
- <sup>17</sup> Plötz K.-B., Dissertation, Kiel 1982.
- <sup>18</sup> Johnson C. K., Report ORNL-3794, Oak Ridge Nat. Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1965.