

Synthese und Strukturuntersuchung von $\text{Zn}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$

Meinhard Waburg und Hanskarl Müller-Buschbaum*

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

(Eingegangen 7. Juli 1983. Angenommen 17. August 1983)

Synthesis and X-Ray Investigation of $\text{Zn}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$

$\text{Zn}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ was prepared by high temperature solid state reaction (CO_2 -Lasertechnik). X-ray investigations of single crystals yield monoclinic symmetry ($a = 9.499$; $b = 8.411$; $c = 8.881$ Å; $\beta = 116.03^\circ$, space group C_{2h}^6 — $\text{C}2/c$). There is no relationship between $\text{Zn}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ and $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$. $\text{Zn}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ shows a characteristic structure type with octahedral coordination of Ta^{5+} and tetrahedral coordination of Zn^{2+} .

(Keywords: Zinc; Tantal; Oxygen; X-Ray; Crystal Structure)

Einleitung

Oxometallate mit Columbitstruktur MNb_2O_6 ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}$)¹⁻⁴ wurden wiederholt untersucht. Überraschenderweise wurde kürzlich festgestellt, daß die Verbindung ZnTa_2O_6 nicht, wie ursprünglich angegeben wurde², zur Klasse der Columbitverbindungen gehört. Statt dessen kristallisiert ZnTa_2O_6 in der verwandten Tri- α - PbO_2 -Struktur mit einer charakteristischen alternierenden Metallverteilung in den Oktaeder-zick-zack-Ketten⁵.

Für die hier ausgeführten Untersuchungen an $\text{Zn}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ ist hervorzuheben, daß $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ ⁶ ebenfalls vom Columbit hergeleitet werden kann. Die abweichende chemische Zusammensetzung drückt sich im Aufbau von $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ durch eingelagerte Schichten aus Zn aus, die die Abfolge der Columbitstruktur von ...NbNbZnNbNb... in NbZnNbZnNbZnNb... verändern⁶. Es lag der Verdacht vor, daß die Verbindung $\text{Zn}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ erneut vom Aufbau der entsprechend zusammengesetzten Niobverbindung abweicht, wobei speziell die Besetzung der Oktaederketten mit Zn^{2+} und Ta^{5+} interessierte.

Nach der gelungenen Synthese von $\text{Zn}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ -Einkristallen kann über die Strukturermittlung an dieser Verbindung berichtet werden.

Experimentelles

Darstellung von $Zn_3Ta_2O_8$ -Einkristallen

Ein innig geriebenes Gemisch der Oxide $ZnO:Ta_2O_5 = 3:1$ wurde zu Tabletten verpreßt und mit CO_2 -Laserenergie auf etwa $1800^\circ C$ erhitzt. Wegen der relativ niedrigen Schmelztemperaturen der Ausgangsoxide konnte mit einem auf $0,5\text{ cm}^2$ fokussierten Laserstrahl (Photon Sources, 500 Watt CO_2 -Laser) das Präparat auf der gesamten Oberfläche einheitlich aufgeschmolzen werden. Ein Teil des Preßlings trägt somit als „Tiegel“ das erschmolzene Reaktionsgut, so daß störende Wandreaktionen ausgeschlossen sind. Trotz der hohen Energiedichte in einer relativ dünnen absorbierenden Schicht verdampft nur sehr wenig ZnO . Nach einer Reaktionszeit von 5 min wird die Energiezufuhr spontan unterbrochen, wodurch die erhitzte Schmelze abgeschreckt wurde. Aus dem erstarrten Schmelzregulus konnten farblose Einkristalle von $0,3\text{ mm}$ Durchmesser isoliert werden, die mit einem energiedispersiven Meßsystem (Elektronenmikroskop Jeol T200, ED-System PGT-III) analytisch untersucht wurden.

Röntgenographische Untersuchung von $Zn_3Ta_2O_8$

Mit Film- und Diffraktometermethoden (*Weissenberg*-, *Buerger*-Precessions-technik und Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100) wurden die Gitterkonstanten, Auslöschungen und die Raumgruppe bestimmt (MoK α -Strahlung):

$$a = 9,499; b = 8,411; c = 8,881 \text{ \AA}; \beta = 116,03^\circ.$$

Die systematisch beobachtbaren Reflexe [(hkl) mit $h + k = 2n$, $(h0l)$ mit $h = 2n$, $l = 2n$ und $(0k0)$ mit $k = 2n$] führen zu den charakteristischen Raumgruppen C_{2h}^6-C2/c und C_s^4-Cc . Die Strukturbestimmung ergibt keine Hinweise für die niedersymmetrische Raumgruppe, so daß $Zn_3Ta_2O_8$ zur

Tabelle 1. *Atomparameter für $Zn_3Ta_2O_8$. In der Raumgruppe C_{2h}^6-C2/c sind folgende Punktlagen besetzt (Standardabweichungen in Klammern)*

Element	Lage	x	y	z	B [\AA^2]
Ta	(8f)	0,0812 (1)	0,1427 (1)	0,1269 (1)	0,30 (2)
Zn _I	(8f)	0,3421 (3)	0,0257 (3)	0,5067 (3)	0,66 (3)
Zn _{II}	(4e)	0,0	0,7612 (4)	0,25	0,51 (5)
O _I	(8f)	0,036 (2)	0,899 (2)	0,104 (2)	0,76 (21)
O _{II}	(8f)	0,147 (2)	0,137 (2)	0,351 (2)	0,40 (17)
O _{III}	(8f)	0,056 (2)	0,363 (2)	0,088 (2)	1,03 (22)
O _{IV}	(8f)	0,698 (2)	0,882 (2)	0,856 (2)	0,84 (21)

Symmetrie $C2/c$ gehört. Mit dreidimensionalen *Patterson*-Synthesen wurden die Lagen der stark streuenden Ta^{5+} -Ionen bestimmt. *Fouriersynthesen* führten dann zu den Positionen von Zn^{2+} und O^{2-} . Jede Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten $Zn_3Ta_2O_8$. Die verfeinerten Atomlagen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Der Gütefaktor über 1281 symmetrieunabhängige Werte

($F_0 \geq 3 \sigma F_0$) beträgt bei isotroper Verfeinerung der Temperaturfaktoren ohne zusätzliche Korrekturen $R = 0,072$. Die Zusammenstellung von berechneten Daten (F_c) im Vergleich zu den beobachteten Werten (F_o) erfolgt aus Platzgründen an anderer Stelle⁷.

Tab. 2 enthält eine Zusammenstellung der Metall-Sauerstoffabstände.

Tabelle 2. *Interatomare Abstände [\AA] für $Zn_3Ta_2O_8$ (Standardabweichungen in Klammern)*

Ta—O _I : 1,89 (2)	Zn _I —O _{II} : 1,99 (1)
2,09 (2)	Zn _I —O _{III} : 2,06 (2) (2 ×)
Ta—O _{II} : 1,80 (1)	Zn _I —O _{IV} : 1,87 (2)
2,27 (2)	
Ta—O _{III} : 1,88 (2)	Zn _{II} —O _I : 1,88 (2) (2 ×)
Ta—O _{IV} : 2,05 (2)	Zn _{II} —O _{IV} : 2,08 (2) (2 ×)

Ergebnisse und Diskussion

Das wichtigste Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung von $Zn_3Ta_2O_8$ ist ein Aufbau, der deutlich von dem von $Zn_3Nb_2O_8$ verschieden ist. $Zn_3Ta_2O_8$ besitzt keine ausschließlich oktaedrische Koordination um die zwei- und fünfwertigen Metallionen, wie dies für Columbite, Tri- α - PbO_2 ($ZnTa_2O_6$) und $Zn_3Nb_2O_8$ typisch ist. Statt dessen ist Zn^{2+} ausschließlich tetraedrisch von O^{2-} umgeben, was automatisch einen anderen Aufbau bedingt. Dieser läßt sich an Hand der Abb. 1 erkennen und beschreiben. Hervorstechendes Merkmal sind Oktaeder von O^{2-} um Ta^{5+} , die längs [001] zu Doppeloktaedern über Kanten verknüpft sind. Diese Doppeloktaeder sind längs [010] über gemeinsame Kanten in einer Auf-ab-Bewegung verknüpft. So entstehen Oktaederketten, die in c -Richtung den Kristall durchziehen. Abb. 1 läßt noch erkennen, daß diese Ketten längs [100] nur über Zn^{2+} -Ionen verknüpft sind. Den isolierten Charakter der beschriebenen Oktaederketten um Ta^{5+} zeigt anschaulich Abb. 2. Deutlich erkennt man an dieser perspektivischen Darstellung, daß Zn^{2+} als verknüpfendes Element zwischen den Ketten fungiert und nur tetraedrisch von O^{2-} umgeben ist. Die Verknüpfung der Oktaeder mit den Tetraedern erfolgt ausschließlich über Ecken. Die Tetraeder um Zn^{2+} treten nicht isoliert auf, sondern sind, wie man Abb. 3 entnehmen kann, ihrerseits über Ecken und Kanten miteinander verknüpft. Dies geschieht in charakteristischer Weise (vgl. Abb. 3, a/c -Ebene), indem Kantenverknüpfungen und Eckenverknüpfungen abwechseln. Die verknüpfenden Tetraederkanten liegen in der ausgewählten Kette in der a/c -Ebene.

In den zu vergleichenden Verbindungen $ZnNb_2O_6$, $Zn_3Nb_2O_8$ und $Zn_3Ta_2O_8$ vollzieht Zn^{2+} einen Übergang von oktaedrischer zu tetraedrischer Koordination. In $Zn_3Nb_2O_8$ ist an Hand der experimentell

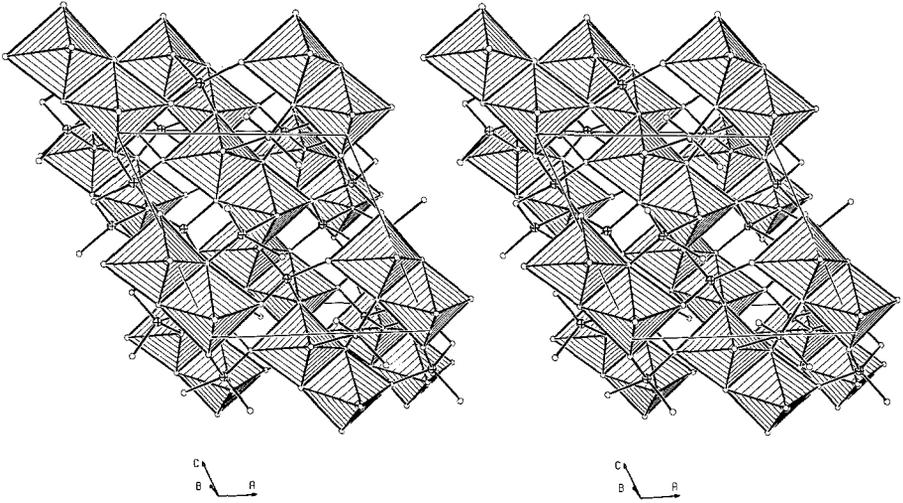


Abb. 1. Stereographische Darstellung von $\text{Zn}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ längs $[010]$. Die Oktaeder um Ta^{5+} sind schraffiert und die Abmessungen der Elementarzelle eingezeichnet

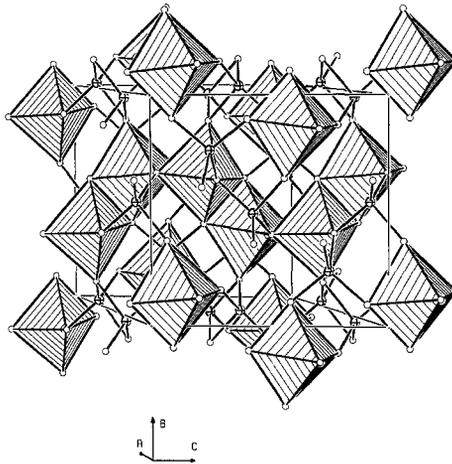


Abb. 2. Perspektivische Darstellung der isolierten Oktaederketten um die Ta^{5+} -Ionen. Zn^{2+} wirkt kettenverknüpfend

bestimmten Zn—O-Abstände die Festlegung auf eine Polyederart strittig. Bereits von *Isobe*, *Marumo*, *Iwai* und *Kondo*⁶ wurde darauf hingewiesen, daß Zn^{2+} in $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ auch tetraedrisch koordiniert aufgefaßt werden kann, da zwei von sechs Abständen deutlich länger sind.

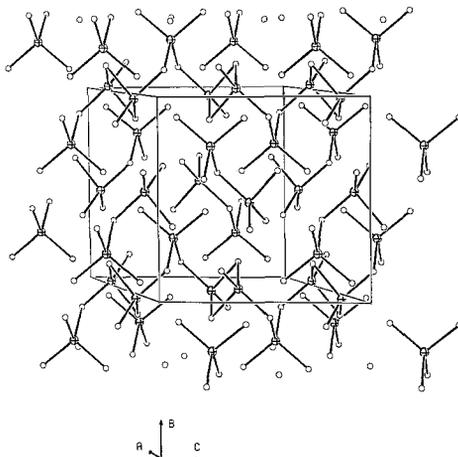


Abb. 3. Perspektivische Darstellung der Sauerstoffumgebung um Zn^{2+} in $\text{Zn}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$

Bezüglich der Oxotantalate kann hier erneut festgestellt werden, daß trotz der enormen Ähnlichkeit der Ionenradien⁸ von Nb^{5+} ($R = 0,64 \text{ \AA}$) und Ta^{5+} ($R = 0,64 \text{ \AA}$) kristallchemisch sehr wohl ein Unterschied zwischen beiden Elementen vorhanden ist.

Dank

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

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechanlage PDP 10 der Universität Kiel mit dem Programm SHELX 76 ausgeführt. Die Zeichnungen wurden mit einem von *Plötz*⁹ modifiziertem ORTEP-Programm¹⁰ erhalten.

Literatur

- ¹ *Brandt K.*, Ark. Kemi. Mineral. Geol. **17 A**, Nr. 15 (1) (1943).
- ² *Bayer G.*, Ber. Dtsch. keram. Ges. **39**, 535 (1962).
- ³ *Laves F., Bayer G., Panagos A.*, Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. **43**, 217 (1963).
- ⁴ *Weitzel H.*, Z. Krist. **144**, 238 (1976).

⁵ *Waburg M.*, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

⁶ *Isobe M., Marumo F., Iwai S., Kondo Y.*, Bull. Tokyo Inst. Technol. **120**, 1 (1974).

⁷ *Waburg M.*, geplante Dissertation, Kiel 1984.

⁸ *Shannon R. D.*, Acta Cryst. **A 32**, 751 (1976).

⁹ *Plötz K. B.*, Dissertation, Kiel 1982.

¹⁰ *Johnson C. K.*, Report ORNL-3794, Oak Ridge, Nat. Laboratory, Tennessee 1965.