

Zur Kristallchemie der tetragonalen Wolframbronze: $\text{Ba}_6\text{FeNb}_9\text{O}_{30}$

Rüdiger Brandt und Hanskarl Müller-Buschbaum

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

(Eingegangen 9. September 1985. Angenommen 15. Oktober 1985)

The Crystal Chemistry of the Tetragonal Tungsten-Bronze: $\text{Ba}_6\text{FeNb}_9\text{O}_{30}$

Solid state reaction of BaCO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and Nb_2O_5 gave single crystals of $\text{Ba}_6\text{FeNb}_9\text{O}_{30}$. The crystal structure was solved by X-ray investigations ($a = 12.597$, $c = 3.990$ Å, space group $\text{P}4\text{bm}-\text{C}_{4v}^2$, $Z = 1$). $\text{Ba}_6\text{FeNb}_9\text{O}_{30}$ crystallizes in the tetragonal bronze type with a statistical distribution of Fe^{3+} and Nb^{5+} in the octahedral framework. The anisotropic temperature factors of barium are discussed with respect to the oxygen coordination.

(Keywords: Barium; Iron; Niobium; Oxygen, X-Ray-structure)

Einleitung

Oxometallate mit der Kristallstruktur der tetragonalen Wolframbronze besitzen als Ferroelektrika technisches Interesse. Entsprechend groß ist die Zahl der als Sinterprodukte bisher dargestellten Substanzen. Beschränkt man sich auf Oxoniobate, so gibt es Verbindungen der Formeln $A_6M^{3+}\text{Nb}_9\text{O}_{30}$ ($A = \text{Pb, Sr, Ba}$; $M^{3+} = \text{Ga, Sc, Mn, Co, Fe}$)^{1,2} und $A_6M^{4+}\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ ($A = \text{Pb, Sr, Ba}$; $M^{4+} = \text{Ti, Zr, Sn}$)³⁻⁵. Neben den unter M^{3+} und M^{4+} aufgeführten Elementen wurde auch der A -Bestandteil obiger Formeln modifiziert und teilweise mit zwei verschiedenen Elementen bestückt. Hier sei auf eine Übersicht zu diesen Verbindungen verwiesen². Sorgfältige Strukturuntersuchungen an Einkristallen sind selten. Genannt sei eine Untersuchung an $\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ ⁵, die später verfeinert wurde⁶. Erst 10 Jahre später wurden erneut Einkristalluntersuchungen publiziert. Diese betreffen die bereits untersuchte Verbindung $\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ ⁷, die jetzt mit orthorhombischer Symmetrie beschrieben wurde sowie $\text{Ba}_6\text{CoNb}_9\text{O}_{30}$ ⁸. Die Einkristalluntersuchungen zeigten, daß Verbindungen mit Bronzestruktur auch kristallchemisch interessant sind,

worauf in der Diskussion eingegangen wird. Da unter anderem die Metallverteilung im Oktaedergerüst der Bronzen nicht immer eine statistische sein muß (Beispiel $\text{Ba}_6\text{CoNb}_9\text{O}_{30}$), wurde versucht, eine zu $\text{Ba}_6\text{CoNb}_9\text{O}_{30}$ isotype Verbindung in einkristalliner Form darzustellen, um die partiell ungeordnete Oktaederbesetzung an einer Verbindung, die ein Nebengruppenelement mit d-Elektronen zur Substitution von Niob enthält, zu reproduzieren.

Es gelang, Einkristalle von $\text{Ba}_6\text{FeNb}_9\text{O}_{30}$ zu präparieren, so daß über die kristallchemischen Aspekte dieser Verbindung hier berichtet werden kann.

Ergebnisse

Darstellung und röntgenographische Strukturuntersuchung von $\text{Ba}_6\text{FeNb}_9\text{O}_{30}$

Einkristalle von $\text{Ba}_6\text{FeNb}_9\text{O}_{30}$ können durch Erhitzen von BaCO_3 ; Fe-Oxalat und Nb_2O_5 im Verhältnis 6:3:4.5 auf 1350°C an Luft dargestellt werden. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde 3 Tage getempert und anschließend mit einer Regelung die Temperatur innerhalb von 48 h auf 500°C abgesenkt. Danach wurde das Reaktionsgut dem Ofen entnommen. Der Überschuß an Eisenoxalat ist für die Bildung von Einkristallen günstig und hat auf die chemische Zusammensetzung des Endprodukts keinen Einfluß. Die aus dem stark gesinterten Präparat isolierten gelben bis braunen Einkristalle von etwa 0.1 mm Größe wurden mit der energiedispersiven Röntgenfluoreszenz (Elektronenmikroskop Jeol T 200, EDX-System PGT-III) analytisch untersucht.

Mit *Weissenberg*-, Precessions- und Vierkreisdiffraktometermessungen (Siemens AED-2) wurden die Gitterkonstanten der tetragonalen Elementarzelle bestimmt: $a = 12.597(6)$, $c = 3.990(5)$ Å.

Die systematisch beobachtbaren Reflexe $[(hkl), (hk0), (hhl)]$ alle vorhanden und $(0kl)$ mit $k = 2n$ stimmen mit der für die tetragonalen Bronzen bekannten Raumgruppe $P4bm-C_{4v}^2$ überein, so daß die Parameterverfeinerung mit 818 Reflexen ($F_0 > 6 \cdot \sigma F_0$) in dieser Raumgruppe durchgeführt wurde. Tabelle 1 stellt die verfeinerten Werte zusammen. Neben den isotropen Temperaturfaktoren wurden die mit Metallen besetzten Punktlagen anisotrop berechnet und in Tabelle 1 separat aufgeführt. Die relativ kleinen Temperaturfaktoren der Sauerstoffe zeigen keine signifikanten anisotropen Effekte.

Der Gütefaktor beträgt bei isotroper Verfeinerung der Temperaturfaktoren ohne weitere Korrekturen für 818 symmetrieunabhängige Reflexe $R = 0.092$, bei anisotroper Verfeinerung der Metallpositionen $R = 0.053$. Hierauf wird in der Diskussion eingegangen. Die Gegenüberstel-

Tabelle 1. Parameter für $\text{Ba}_6\text{FeNb}_9\text{O}_{30}$ (Standardabweichungen in Klammern)

Punkt- lage	x	y	z	B[Å]
Ba_I	0,0	0,0	0,0	0,31 (5)
Ba_{II}	0,1721 (2)	0,6721 (2)	0,0060 (31)	1,58 (7)
Nb_I/Fe_I	0,5	0,0	0,5353 (30)	0,45 (11)
$\text{Nb}_{II}/\text{Fe}_{II}$	0,0754 (2)	0,2148 (28)	0,4919 (28)	0,40 (4)
O_I	0,5	0,0	0,031 (22)	0,76 (62)
O_{II}	0,079 (1)	0,208 (1)	0,021 (8)	0,65 (23)
O_{III}	0,343 (1)	0,008 (1)	0,494 (10)	0,42 (30)
O_{IV}	0,283 (1)	0,783 (1)	0,469 (12)	0,01 (32)
O_V	0,139 (1)	0,069 (1)	0,500 (11)	0,21 (23)

Punkt- lage	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ba_I	0,005 (1)	0,005 (1)	0,006 (1)	0,0	0,0	0,0
Ba_{II}	0,029 (1)	0,029 (1)	0,007 (1)	—0,019 (1)	0,004 (1)	0,004 (1)
Nb_I/Fe_I	0,006 (1)	0,006 (1)	0,013 (4)	0,001 (1)	0,0	0,0
$\text{Nb}_{II}/\text{Fe}_{II}$	0,007 (1)	0,003 (1)	0,012 (1)	0,000 (1)	—0,008 (2)	0,008 (2)

Anisotrope Temperaturfaktoren der Metallpositionen.

Tabelle 2. *Interatomare Abstände für Ba₆FeNb₉O₃₀ [\AA] (Standardabweichungen in Klammern)*

Ba _I —O _V	: 2.79 (3) (8 ×)
—O _{II}	: 2.80 (2) (4 ×)
Ba _{II} —O _{IV}	: 2.70 (4)
—O _{III}	: 2.85 (3) (2 ×)
—O _{III}	: 2.90 (3) (2 ×)
—O _{IV}	: 2.90 (4)
—O _I	: 3.07 (1)
—O _{II}	: 3.17 (2) (2 ×)
—O _V	: 3.35 (3) (2 ×)
—O _V	: 3.38 (3) (2 ×)
—O _{II}	: 3.50 (2) (2 ×)
Nb _I /Fe _I —O _I	: 1.98 (8)
—O _{III}	: 1.98 (2) (4 ×)
—O _I	: 2.01 (8)
Nb _{II} /Fe _{II} —O _{II}	: 1.88 (3)
—O _{III}	: 1.93 (2)
—O _{IV}	: 1.98 (2)
—O _V	: 2.00 (2)
—O _V	: 2.05 (2)
—O _{II}	: 2.11 (3)

lung beobachteter und berechneter Struktur Faktoren erfolgt an anderer Stelle⁹.

Tabelle 2 stellt die wichtigsten Abstände zusammen.

Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen der Verbindung Ba₆FeNb₉O₃₀ zeigt, daß auch diese Substanz den bekannten Aufbau der tetragonalen Wolframbronzen besitzt. Die wiederholt beschriebene Kristallstruktur (siehe^{5,6,8,10}) ist durch ein dreidimensionales Gerüst eckenverknüpfter Oktaeder gekennzeichnet. Mit Blick in die *c*-Achse durchziehen dieses Oktaedergerüst eindimensional unendliche Tunnel mit verschiedenen Abmessungen und verschiedener Gestalt. Der größte Tunnel hat den Querschnitt eines Fünfecks. In abnehmender Größe folgen Viereck- und Dreieckstunnel. Ein ideal zusammengesetztes Oxoniobat mit Bronzestruktur besitzt ein [Nb₁₀O₃₀]¹⁰⁻-Gerüst (NbO₆-Oktaeder) in dessen große Tunnel (Viereck, Fünfeck) die zur Ladungskompensation notwendigen großvolumigen Metallionen eingelagert sind (z. B. Ba₄Na₂Nd₁₀O₃₀¹¹). Die Vielfalt der in der Einleitung zitierten Verbindungen ergibt sich auf verschiedene Weise.

a) Variation der Tunnelbesetzung, ohne das Oktaedergerüst zu verändern, z. B. $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$, $K_4Ln_2Nb_{10}O_{30}^{2,12}$, Ln = Lanthanoide).

b) Variation der Tunnelbesetzung bei gleichzeitigem Austausch von Nb^{5+} gegen andere Metallionen im Oktaedergerüst¹.

c) Variation der Elementverteilung im Oktaedergerüst bei voll besetzten großvolumigen Tunnelplätzen².

Nicht mit einbezogen werden sollen jene Verbindungen (vgl. $Ba_4CoTa_{10}O_{30}^{12,13}$), die ein umgebautes Oktaedergerüst besitzen, welches den Bronzen sehr ähnelt, jedoch besser zum $Na_2N_{12}O_{30}F_2$ -Typ¹⁴ gezählt werden.

Die hier untersuchte Verbindung gehört zu Punkt c), d. h. beim Übergang von $Ba_5Nb_{10}O_{30}^{15}$ zu $Ba_6FeNb_9O_{30}$ wird die Besetzung der großvolumigen Tunnel so aufgefüllt, daß alle die Tunnelpositionen beschreibenden Punktlagen voll mit Metallionen besetzt sind. Im Oktaedergerüst wird ferner ein Nb^{5+} gegen ein Fe^{3+} ersetzt. Bei der isotypen Kobaltverbindung $Ba_6CoNb_9O_{30}^8$ war experimentell ermittelt worden, daß nur bestimmte Oktaeder (2-zählige Punktlage 2b der Tabelle 1) statistisch mit Co^{3+} und Nb^{5+} besetzt sind. Die bisher untersuchten titanhaltigen Bronzen $Ba_6Ti_2Nb_8O_{30}^{5,6}$ weisen dagegen eine Gleichverteilung des Titans über alle Oktaeder aus. Die hier untersuchte Bronzestruktur $Ba_6FeNb_9O_{30}$ enthält Fe^{3+} und Nb^{5+} ebenfalls total statistisch auf sämtliche Oktaederlagen verteilt. Der ursprüngliche Verdacht, daß Elemente mit besetzten d-Orbitalen partielle Ordnungen im Oktaedergerüst bevorzugen, hat sich nicht bestätigt.

Bemerkenswert ist die Koordination der großvolumigen Ba^{2+} -Ionen in den Positionen der Fünfecktunnel. In einer früheren Arbeit⁸ war bereits gezeigt worden, daß die Begrenzung auf maximale Ba—O-Abstände

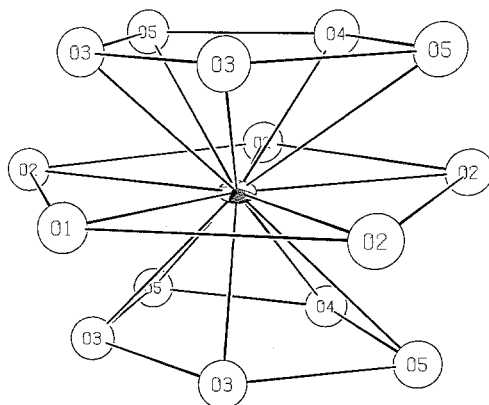


Abb. 1. Sauerstoffpolyeder um Ba_{II} in $Ba_6FeNb_9O_{30}$

schwer fällt, da quasi ein kontinuierliches Abstandsspektrum existiert. Begrenzt man die O^{2-} -Nachbarn für Ba^{2+} im Fünfecktunnel auf Abstände bis 2.9 \AA , so ergibt sich eine Koordinationszahl C.N. = 6. Bis $d = 3.20 \text{ \AA}$ ist C.N. = 9 und erhöht man die Abstände Ba—O geringfügig auf $d = 3.5 \text{ \AA}$, so ergibt sich die ungewöhnliche Koordinationszahl C.N. = 15. Der hier an $Ba_6FeNb_9O_{30}$ beobachtete relativ große isotrope Temperaturfaktor für Ba_{II} kann durch die große Zahl extrem langer Ba—O-Abstände bedingt sein. Das anisotrope Schwingungsverhalten ist im Polyeder der Koordinationszahl C.N. = 15 in Abb. 1 dargestellt. Man erkennt anhand der Abstände, daß das Schwingungsellipsoid von Ba_{II} seine größte Ausdehnung in jener Ebene besitzt, die die größten Ba—O-Abstände aufweist (parallel zur a/a -Ebene). Ba_{II} hat bei Berücksichtigung aller $15 O^{2-}$ -Nachbarn parallel zu a/a in drei Ebenen je $5 O^{2-}$, diese Fünfringe sind um 180° in c -Richtung gegeneinander verdreht, so daß längs $[001]$ die kürzesten Ba—O-Abstände resultieren. Die in Abb. 1 erkennbare Fünfringkoordination erzeugt den Fünfringeindruck des größten Tunnels im NbO_6 -Oktaedergerüst.

Abrahams⁶ fand in der Verbindung $Ba_6Ti_2Nb_8O_{30}$ ebenfalls ein anisotropes Verhalten der Ba^{2+} -Ionen im Fünfecktunnel. Überraschend ist allerdings, daß die Hauptschwingungsrichtung sich längs $[001]$ erstreckt.

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

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage PDP 10 der Universität Kiel ausgeführt.

Literatur

- ¹ Krysh-top V. G., Devlikanova R. M., Fesenko E. G., Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **15**, 2257 (1979).
- ² Krainik N. N., Jsupov V. A., Kristallografiya **9**, 352 (1964).
- ³ Asinger F. W., Bickley W. B., Smith G. V., Proc. Br. Ceram. Soc. **18**, 270 (1970).
- ⁴ Ikeda T., Haraguchi T., Onodera V., Saiti T., J. Appl. Phys. Jpn. **10**, 987 (1971).
- ⁵ Stephenson N. G., Acta Crystallogr. **18**, 496 (1965).
- ⁶ Jamieson P. B., Abrahams S. C., Acta Crystallogr. **B 24**, 984 (1968).
- ⁷ Trunov V. K., Averina J. M., Velikodnyi Y. A., Zh. Neorg. Khim. **25**, 1139 (1980).
- ⁸ Lehmann U., Müller-Buschbaum Hk., Z. anorg. allg. Chem. **481**, 7 (1981).
- ⁹ Brandt R., geplante Dissertation, Kiel, 1986.
- ¹⁰ Magneli A., Ark. Kemi **1**, 213 (1949).
- ¹¹ Ainger F. W., Bickley W. P., Smith G. V., Proc. Brit. Ceram. Soc. **18**, 221 (1970).
- ¹² Ganne M., Dion M., Verbaere A., Tournoux M., J. Solid State Chem. **29**, 9 (1979).
- ¹³ Jasper-Tönnies B., Müller-Buschbaum Hk., Monatsh. Chem. **115**, 1151 (1984).
- ¹⁴ Anderson S., Acta Chem. Scand. **19**, 2285 (1965).
- ¹⁵ Ismailzade I. G., Kristallografiya **4**, 658 (1959).