

Koordinationszahl 5 und 6 bei RbTaO₃:

Rb₄Ta₂[Ta₄O₁₂]^[1]

Von Michael Serafin und Rudolf Hoppe^[•]

Unerwartet fanden wir bei CsNbO₃ gemäß Cs₄[Nb₄O₁₂] „isolierte“, clusterähnliche Baugruppen, in denen Nb⁵⁺ die Koordinationszahl (C.N.) 5 gegen O²⁻ zeigt^[2].

Da Literaturangaben über Eigenschaften von RbTaO₃^[3] offensichtlich falsch waren und bezüglich der noch unbekannten Struktur fraglich war, ob eine Perowskitvariante – wie vermutet^[4] – mit C.N. 6 oder eine CsNbO₃-ähnliche Struktur mit C.N. 5 vorliegt, haben wir RbTaO₃ [innige Gemenge von RbO_{0.65} mit Ta₂O₅ (p.a. Merck), Rb:Ta=1.05:1; geschlossenes Ni-Bömbchen, 1000°C, 21 d] in Form wasserklarer, dünner Plättchen einkristallin dargestellt.

RbTaO₃ kristallisiert monoklin mit $a=9.58_9$, $b=8.50_5$, $c=8.13_5$ Å, $\beta=94.8_7$ ° in C2/m; $d_{\text{re}}=6.32$, $d_{\text{pyk}}=6.37$ g·cm⁻³.

Die Struktur wurde aus Vierkreisdiffraktometerdaten [PW 1100, $4^\circ \leq \theta \leq 33^\circ$, Mo-Kα] nach Deutung der Patterson-Synthese mit Fourier-Methoden bestimmt und nach kleinsten Fehlerquadraten verfeinert. Für 1014 von 1296 hkl ist $R=9.9\%$ (die wegen der Plättchengestalt deutliche Absorption haben wir noch nicht berücksichtigt). Die besetzten Punktlagen und Parameter der anisotropen Verfeinerung (O²⁻ jedoch isotrop) zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Lageparameter und Temperaturfaktoren von RbTaO₃ (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	Punkt-lage	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rb ¹	4i	0.1630(4)	0.5	0.2440(5)	0.015(2)	0.011(2)	0.012(2)	0.0	0.003(1)	0.0
Rb ²	4h	0.0	0.2305(7)	0.5	0.061(4)	0.023(3)	0.027(3)	0.0	0.025(3)	0.0
Ta ¹	4g	0.0	0.1903(2)	0.0	0.0032(8)	0.0022(8)	0.0155(9)	0.0	0.0011(5)	0.0
Ta ²	4i	0.2409(2)	0.5	0.8051(2)	0.0062(8)	0.0041(8)	0.0092(8)	0.0	-0.0008(6)	0.0
O ¹	8j	0.119(2)	0.166(2)	0.210(2)	0.004(3)					
O ²	4i	0.173(3)	0.5	0.591(4)	0.015(6)					
O ³	8j	0.113(2)	0.342(3)	0.896(3)	0.016(5)					
O ⁴	4i	0.379(4)	0.5	0.049(4)	0.018(7)					

Der isotrope Temperaturfaktor ist definiert als: $\exp[-8\pi^2V\sin^2\theta/\lambda^2]$,
der anisotrope als: $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+U_{33}l^2c^{*2}+2U_{23}hla^{*}c^{*}+2U_{13}hla^{*}b^{*})]$

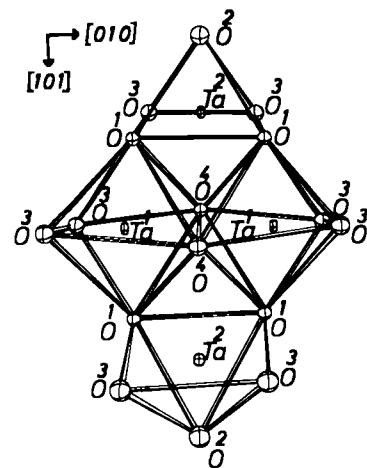


Abb. 1. Konstituierende Baugruppe [Ta₄O_{8/2}] bei RbTaO₃, perspektivische Darstellung.

Es liegt eine komplizierte Schichtstruktur vor:

Primärstruktur: Ta¹ ist verzerrt oktaedrisch [Ta—O = 1.92₆, 1.98₃, 2.05₀ Å, je 2 ×] von sechs, Ta² verzerrt tetragonal-pyramidal [1.80₇; 1.96₀ und 2.00₃ Å, je 2 ×] von fünf O-Atomen umgeben.

Umgeben [1.80₇; 1.96₀ und 2.00₃ Å, je 2 ×] von fünf O-Atomen umgeben.

Sekundärstruktur: Es heben sich deutlich Gruppen ab, in denen je zwei Ta¹ und Ta² über gemeinsame O verbunden sind. Dabei verknüpfen zwei O⁴ die beiden Koordinationsoktaeder von Ta¹; je zwei der vier O¹ bilden eine Basiskante der beiden Pyramiden, die sie ihrerseits (vgl. Abb. 1) mit beiden Oktaedern verbindet. O², als Spitze der Pyramide, gehört nur zu Ta². O³ vervollständigt durch Besetzung von jeweils zwei Eckpunkten alle genannten Koordinationspolyeder.

Tertiärstruktur: Gemäß $\{(O_{2/2}^4 Ta^1)_2 O_4^1 (Ta^2 O_{1/1}^2)_2\} O_{8/2}^3$ verknüpfen vier O³ gemäß O_{8/2} solche Ta₄O₁₂-Gruppen so, daß jeweils Ta¹ der einen mit Ta² einer anderen bzw. umgekehrt verbrückt wird. Dabei wird jede der Gruppen über je zwei O³ mit insgesamt vier anderen so verbunden, daß eine stark gewellte Schicht entsteht.}

Quartärstruktur: Identische Schichten dieser Art werden in Richtung [001], um die Länge c translatiert, gestapelt.

Ungewöhnlich unterschiedlich ist die Koordination der beiden kristallographisch verschiedenen Rb-Atome: Rb¹ mit C.N. 8 [2.71₄, 2.81₆; 2.88₂, 3.09₈ und 3.13₄ Å, je 2 ×] verbindet die Spitze einer Pyramide der einen mit vier Gruppen der anderen Schicht, Rb² mit C.N. 4 [2.76₁, 2.88₉ Å, je 2 ×] dagegen je zwei Gruppen zweier Schichten bei quasi-tetraedrischer

Umgebung. Je zwei dieser Koordinationstetraeder haben eine gemeinsame Kante.

Wir haben den Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE^[5]) für RbTaO₃ berechnet [4815 kcal/mol] und mit MAPLE-Werten anderer Oxotantalate verglichen, da die Struktur von Ta₂O₅ noch unsicher ist. Der Vergleich zeigt, daß der aus MAPLE (RbTaO₃) für Ta₂O₅ folgende, durch Differenzbildung erhaltene Wert [9057 kcal/mol] dem Mittelwert aus den anderen Oxotantalaten für Ta₂O₅ [9055 kcal/mol] gleich ist.

RbTaO₃ wird durch Wasser sofort hydrolytisch zersetzt. Ältere Arbeiten über das Löslichkeitsverhalten^[6] können daher nicht zutreffen.

Eingegangen am 13. Februar 1978 [Z 941]

[1] Teil der Dissertation M. Serafin, Universität Gießen.

[2] G. Meyer, R. Hoppe, M. Jansen, Naturwissenschaften 63, 386 (1976); G. Meyer, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 436, 75 (1977).

[3] Vgl. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Tantal, B2, S. 170. Verlag Chemie, Weinheim 1971.

[4] G. A. Smolenskii, N. V. Kozevnikova, Dokl. Akad. Nauk SSSR [2] 76, 519 (1951).

[5] R. Hoppe, Angew. Chem. 78, 52 (1966); 82, 7 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 95 (1966); 9, 25 (1970); Adv. Fluorine Chem. 6, 387 (1970); Izv. Jugoslav. Centr. Krist. (Zagreb) 8, 21 (1973); vgl. auch in C. J. M. Rooymans, A. Rabenau: Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry. North-Holland, Amsterdam 1975, S. 127 und zit. Lit.

[6] A. V. Lapitskii, B. A. Stepanov, M. A. Pchelkina, Zh. Obshch. Khim. 25, 1866 (1955); J. Gen. Chem. USSR 25, 1811 (1955).