

Koordinationszahl 5 und 6 bei RbTaO_3 : $\text{Rb}_4 \frac{2}{3} [\text{Ta}_4 \text{O}_{12}]^{[1]}$

Von Michael Serafin und Rudolf Hoppe^[*]

Unerwartet fanden wir bei CsNbO_3 gemäß $\text{Cs}_4[\text{Nb}_4\text{O}_{12}]$ „isolierte“, clusterähnliche Baugruppen, in denen Nb^{5+} die Koordinationszahl (C.N.) 5 gegen O^{2-} zeigt^[2].

Da Literaturangaben über Eigenschaften von RbTaO_3 ^[3] offensichtlich falsch waren und bezüglich der noch unbekannten Struktur fraglich war, ob eine Perowskitvariante – wie vermutet^[4] – mit C.N. 6 oder eine CsNbO_3 -analoge Struktur mit C.N. 5 vorliegt, haben wir RbTaO_3 [innige Gemenge von $\text{RbO}_{0.65}$ mit Ta_2O_5 (p.a. Merck), $\text{Rb}:\text{Ta}=1.05:1$; geschlossenes Ni-Bömbchen, 1000°C , 21 d] in Form wasserklarer, dünner Plättchen einkristallin dargestellt.

RbTaO_3 kristallisiert monoklin mit $a=9.589$, $b=8.505$, $c=8.135$ Å, $\beta=94.87^\circ$ in C2/m ; $d_{\text{rö}}=6.32$, $d_{\text{pyk}}=6.37$ g·cm⁻³.

Die Struktur wurde aus Vierkreisdiffraktometerdaten [PW 1100, $4^\circ \leq \theta \leq 33^\circ$, Mo-K α] 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 (O^{2-} jedoch isotrop) zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Lageparameter und Temperaturfaktoren von RbTaO_3 (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: $\exp[-8\pi^2 V \sin^2 \theta / \lambda^2]$.

der anisotrope als: $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$

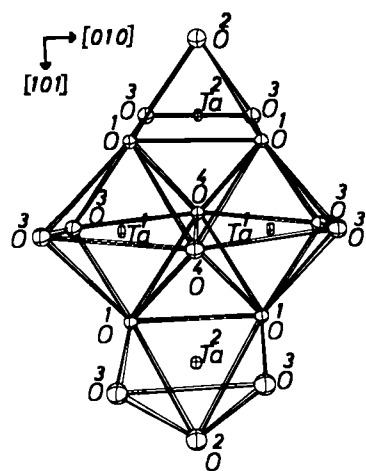


Abb. 1. Konstituierende Baugruppe $[\text{Ta}_4\text{O}_{12}]$ bei RbTaO_3 , perspektivische Darstellung.

Es liegt eine komplizierte Schichtstruktur vor:

Primärstruktur: Ta^1 ist verzerrt oktaedrisch [$\text{Ta}-\text{O}=1.926$, 1.983 , 2.050 Å, je $2 \times$] von sechs, Ta^2 verzerrt tetragonal-pyramidal [1.807 ; 1.960 und 2.003 Å, je $2 \times$] von fünf O-Atomen umgeben.

Sekundärstruktur: Es heben sich deutlich Gruppen ab, in denen je zwei Ta^1 und Ta^2 über gemeinsame O verbunden sind. Dabei verknüpfen zwei O^4 die beiden Koordinationsoktaeder von Ta^1 ; je zwei der vier O^1 bilden eine Basiskante der beiden Pyramiden, die sie ihrerseits (vgl. Abb. 1) mit beiden Oktaedern verbindet. O^2 , als Spitze der Pyramide, gehört nur zu Ta^2 . O^3 vervollständigt durch Besetzung von jeweils zwei Eckpunkten alle genannten Koordinationspolyeder.

Tertiärstruktur: Gemäß $[(\text{O}_{1/2}^4\text{Ta}^1)_2\text{O}_4(\text{Ta}^2\text{O}_{1/2}^2)_2]\text{O}_{3/2}$ verknüpfen vier O^3 gemäß $\text{O}_{3/2}^3$ solche Ta_4O_{12} -Gruppen so, daß jeweils Ta^1 der einen mit Ta^2 einer anderen bzw. umgekehrt verbrückt wird. Dabei wird jede der Gruppen über je zwei O^3 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: Rb^1 mit C.N. 8 [2.714 , 2.816 ; 2.882 , 3.098 und 3.134 Å, je $2 \times$] verbindet die Spitze einer Pyramide der einen mit vier Gruppen der anderen Schicht, Rb^2 mit C.N. 4 [2.761 , 2.889 Å, je $2 \times$] 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 RbTaO_3 berechnet [4815 kcal/mol] und mit MAPLE-Werten anderer Oxotantalate verglichen, da die Struktur von Ta_2O_5 noch unsicher ist. Der Vergleich zeigt, daß der aus MAPLE (RbTaO_3) für Ta_2O_5 folgende, durch Differenzbildung erhaltene Wert [9057 kcal/mol] dem Mittelwert aus den anderen Oxotantalaten für Ta_2O_5 [9055 kcal/mol] gleich ist.

RbTaO_3 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).

[*] Prof. Dr. R. Hoppe, Dipl.-Chem. M. Serafin
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen