

## Ein Oxometallat mit dem Strukturtyp der hexagonalen Tieftemperaturform von $\text{LiFeSnO}_4$ : $(\text{Cu, Zn})_4\text{AlTaO}_8$

O. Harneit und Hk. Müller-Buschbaum

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstr.  
40–60 W-2300 Kiel (FRG)

(Eingegangen am 12. Dezember 1991)

### Abstract

Single crystals of  $(\text{Cu, Zn})_4\text{AlTaO}_8$  were prepared by solid state reaction at 1300 °C. X-ray investigations showed hexagonal symmetry, space group  $C_{6v}^4\text{-}P6_3mc$ ;  $a = 5.994 \text{ \AA}$ ;  $c = 9.954 \text{ \AA}$ ;  $Z = 2$ . There is a statistical distribution of  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ions, and of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  ions, coordinated respectively by six or four  $\text{O}^{2-}$  ions forming octahedra or tetrahedra. A three-dimensional network of  $[(\text{Cu, Zn})_4\text{AlO}_8]^{6-}$  ions encloses isolated octahedrally coordinated  $\text{Ta}^{5+}$  ions. The crystal structure is of the low temperature  $\text{LiFeSnO}_4$  type.

### Zusammenfassung

Einkristalle von  $(\text{Cu, Zn})_4\text{AlTaO}_8$  wurden mit Feststoffreaktionen bei 1300 °C dargestellt. Diese Verbindung kristallisiert hexagonal, Raumgruppe  $C_{6v}^4\text{-}P6_3mc$  mit  $a = 5,994 \text{ \AA}$ ;  $c = 9,954 \text{ \AA}$ ;  $Z = 2$ .  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  bzw.  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  sind statistisch verteilt und oktaedrisch bzw. tetraedrisch durch  $\text{O}^{2-}$  koordiniert. In ein dreidimensionales Netzwerk von  $[(\text{Cu, Zn})_4\text{AlO}_8]^{6-}$  sind isolierte  $\text{Ta}^{5+}$ -Ionen in oktaedrischer Koordination eingelagert. Die Kristallstruktur gehört zur Tiefform von  $\text{LiFeSnO}_4$ .

### 1. Einleitung

Oxotantalate des Zinks,  $\text{ZnTa}_2\text{O}_6$  [1],  $\text{Zn}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$  [2] und  $\text{Zn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  [3] zeigen keine kristallchemische Verwandtschaft zu den bekannten Kupfer(II)-Oxotantalaten  $\text{CuTa}_2\text{O}_6$  [4–8],  $\text{Cu}_{1,05+x}\text{Ta}_{1,98}\text{O}_6$  [9] und  $\text{Cu}_3\text{NbTaO}_8$  [10].  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen sind auf unterschiedlichste Weise durch  $\text{O}^{2-}$  koordiniert. In den aufgeführten Verbindungen wurden Tetraeder, Oktaeder, trigonale Bipyramiden und stark deformierte Polyeder der Koordinationszahlen  $\text{CN} = 4, 5$  und 6 beobachtet.  $\text{Cu}^{2+}$  zeigt in  $\text{CuTa}_2\text{O}_6$  quadratisch planare Umgebungen von  $\text{O}^{2-}$ , in den anderen genannten Substanzen aber auch Tetraeder und gestreckte Oktaeder. Gemischte Zink–Kupfer-Oxometallate sind sehr selten. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang  $\text{CuZn}_2(\text{AsO}_4)_2$  [11] mit planarer Koordination um  $\text{Cu}^{2+}$  und einer bipyramidalen um  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen. In  $\text{Ba}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_6$  [12] besetzen  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  eine oktaedrisch koordinierte Punktlage statistisch. Mit steigendem Gehalt an  $\text{Cu}^{2+}$  steigt die Streckung der  $(\text{Zn}/\text{Cu})\text{O}_6$ -

Oktaeder. In der Oxochemie des Tantals sind solche Stoffe nicht bekannt. Wegen der erwähnten unterschiedlichen Kristallchemie von  $Zn^{2+}$  und  $Cu^{2+}$  in Oxotantalaten ist die Synthese von Mischkristallen mit  $Zn^{2+}$  und  $Cu^{2+}$  von Bedeutung. Es interessiert zum Beispiel, ob auch in gemischten Oxotantalaten die individuellen kristallchemischen Eigenschaften von  $Zn^{2+}$ - und  $Cu^{2+}$ -Ionen erhalten bleiben.

## 2. Darstellung von $(Cu, Zn)_4AlTaO_8$ -Einkristallen und deren Röntgenstrukturanalyse

Zur Darstellung von Einkristallen wurden  $Ta_2O_5:ZnO:CuO = 1:2:1$  innig vermengt und mehrere Tage an Luft bei einer Temperatur von  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Korundschiffchen getempert. Anschließend wurde mit einer Rate von  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  pro Stunde abgekühlt. Aus dem inhomogenen Reaktionsansatz konnten rotbraune Kristalle abgetrennt werden, deren analytische Untersuchung mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) ergab, daß bei der hohen Reaktionstemperatur ein Einbau von  $Al^{3+}$  aus dem Korundschiffchen erfolgt war. Das Verhältnis  $Zn:Cu$  wurde zu 2:1 bestimmt. In Tabelle 1 sind die mit Weissenbergaufnahmen und Vierkreisdiffraktometermessungen erhaltenen kristallographischen Daten und Meßbedingungen wiedergegeben. Die gemessenen Gitterkonstanten ließen vermuten, daß die dargestellte Verbindung mit der hexagonalen Tieftemperaturform von  $LiFeSnO_4$  ( $T\text{-}LiFeSnO}_4$ ) [13] isotyp ist. So wurden die bekannten Parameter eingesetzt und mit dem Programm SHELX-76 [14] mit Erfolg verfeinert. Tabelle 2 gibt die endgültigen Werte wieder. In Tabelle 3 sind die wichtigsten Metall-Sauerstoffabstände zusammengefäßt.

TABELLE 1

Kristallographische Daten und Meßbedingungen für  $(Cu, Zn)_4AlTaO_8$ 

Gitterkonstanten ( $\text{\AA}$ )	$a = 5,9941(14); c = 9,9538(23), \gamma = 120.0^{\circ}$
Zellvolumen ( $\text{\AA}^3$ )	309,72
Auslöschungen	$0kl: k + l = 2n; hhl: l = 2n$
Raumgruppe	$C_{\bar{6}v}^4 P\bar{6}_3mc$
Zahl d. Formeleinheiten/EZ	$Z = 2$
Diffraktometer	Vierkreis, Phillips-Stoe PW1100
Strahlung/Monochromator	$Mo K\alpha$ /Graphit
Korrektur	Polarisation/Lorentz, Untergrund
$2\theta$ -Bereich	$5^{\circ}$ – $70^{\circ}$
Abtastung	$\Omega$ - $2\theta$
$\Omega$ -Schrittweite	0,030
Zeit/Schritt	Variabel, 0,5 bis 5 s
Anzahl der gemessenen Reflexe	1274
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	398 ( $F_0 > 3(F_0)$ )
Nichtberücksichtigte Reflexe	56 ( $F_0 < 3(F_0)$ )
Gütefaktor	$R = 0,065$

TABELLE 2  
Atomparameter<sup>a</sup> für  $(\text{Cu}, \text{Zn})_4\text{AlTaO}_8$

	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> ( $\text{\AA}^2$ )
0,75(5) ( $\text{Cu}, \text{Zn}$ )1	2b	0,3333	0,6667	0,9192(8)	0,63(12)
0,25(5) Al1					
Ta	2b	0,3333	0,6667	0,4922	0,64(2)
0,25(5) ( $\text{Cu}, \text{Zn}$ )2	2a	0,0	0,0	0,4915(16)	0,90(17)
0,75(5) Al2					
( $\text{Cu}, \text{Zn}$ )3	6c	0,1684(4)	0,1684(4)	0,2195(3)	0,52(4)
O1	2a	0,0	0,0	0,314(3)	0,30(33)
O2	2b	0,3333	0,6667	0,121(4)	0,58(44)
O3	6c	0,477(3)	0,477(3)	0,361(3)	1,53(34)
O4	6c	0,167(4)	0,167(4)	0,596(4)	1,59(48)

<sup>a</sup>Standardabweichungen in Klammern.

TABELLE 3  
Interatomare Abstände<sup>a</sup> für  $(\text{Cu}, \text{Zn})_4\text{AlTaO}_8$

( $\text{Cu}, \text{Zn}$ )1/Al1–O2	2,009(42)		( $\text{Cu}, \text{Zn}$ )2/Al2–O1	1,767(36)	
( $\text{Cu}, \text{Zn}$ )1/Al1–O3	2,053(21)	(3×)	( $\text{Cu}, \text{Zn}$ )2/Al2–O4	2,022(35)	(3×)
( $\text{Cu}, \text{Zn}$ )3–O2	1,973(21)		Ta–O3	1,983(27)	(3×)
( $\text{Cu}, \text{Zn}$ )3–O1	1,985(16)		Ta–O4	2,012(34)	(3×)
( $\text{Cu}, \text{Zn}$ )3–O4	2,131(30)	(2×)			
( $\text{Cu}, \text{Zn}$ )3–O3	2,142(25)	(2×)			

<sup>a</sup>Standardabweichungen in Klammern.

### 3. Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen zeigt, daß  $(\text{Cu}, \text{Zn})_4\text{AlTaO}_8$  mit der hexagonalen Tieftemperaturform von  $\text{LiFeSnO}_4$  isotyp ist. Diese Kristallstruktur stellt eine Variante des Spinelltyps dar, in welcher im Unterschied zur Spinellstruktur zwei unterscheidbare Tetraeder- und Oktaederlücken existieren. Dadurch kommt es in Richtung [001] zu einer anderen Schichtenfolge als im Spinell. Die Strukturuntersuchung von  $(\text{Cu}, \text{Zn})_4\text{AlTaO}_8$  zeigt, daß die beiden Oktaederpositionen (2b) und (6c) geordnet mit Ta und Cu/Zn besetzt sind, während die beiden Tetraederpositionen eine statistische Verteilung von Cu/Zn und Al aufweisen. Eine röntgenographische Unterscheidung von Cu und Zn ist infolge des gleichen Streuvermögens gegenüber Röntgenstrahlung nicht gegeben, so daß über die Verteilung beider Elemente keine Aussage möglich ist. Es fällt aber auf, daß die oktaedrische Koordination der Lage (6c), die unter Berücksichtigung der ermittelten Elektronendichte mit Cu und Zn besetzt sein kann, deutlich gestaucht ist (Tabelle 3). Dies ist für  $\text{Cu}^{2+}$  ungewöhnlich und spricht dafür, daß diese Punktlage überwiegend mit  $\text{Zn}^{2+}$  besetzt ist. Unter Berücksichtigung der analytisch ermittelten Zusammensetzung ergibt dies 5,33  $\text{Zn}^{2+}$  und 0,67  $\text{Cu}^{2+}$  auf (6c).  $\text{Cu}^{2+}$  besetzt

ferner gemeinsam mit  $\text{Al}^{3+}$  die Lagen (2b) und (2a). Durch die Mitbesetzung der Lage (6c) durch  $\text{Cu}^{2+}$  verbleiben für die Lagen (2a) und (2b) zwei  $\text{Cu}^{2+}$  in statistischer Verteilung mit zwei  $\text{Al}^{3+}$ . Die Verfeinerung der Besetzungsfaktoren (vgl. Tabelle 2) führt jedoch zu einer ungleichen Verteilung der beiden Metallionen. Die für die Lage (2a) kürzeren Al/Cu-Abstände unterstützen die in Tabelle 2 wiedergegebene Verteilung von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$ .

Die überwiegend mit  $\text{Zn}^{2+}$  besetzten Oktaeder sind in Abb. 1 eng schraffiert dargestellt. Durch Kantenverküpfung entstehen zweidimensionale Schichten in der (110)-Ebene, die längs [001] durch  $\text{TaO}_6$ -Oktaeder und  $(\text{Al}/\text{Cu})\text{O}_4$ -Tetraeder verbunden sind. Alle Tetraeder sind in offener Form dargestellt. Längs [001] ergibt sich eine Schichtabfolge in der in Abb. 1 markierten Form.

Abbildung 2 zeigt zwei dieser Schichten mit Blick in die *c*-Achse. Abbildung 2(a) (Schicht I) gibt die überwiegend mit  $\text{Zn}^{2+}$  besetzten Oktaeder und ihre Verknüpfung zu Sechsringen wieder. Daneben ist in Abb. 2(b) eine Zweite Schicht (II) aus  $\text{TaO}_6$ -Oktaedern und  $(\text{Al}/\text{Cu})\text{O}_4$ -Tetraedern gezeichnet. In der in Abb. 1 dargestellten Stapelfolge ist Schicht II so angeordnet, daß die  $\text{TaO}_6$ -Oktaeder über den offenen Sechsecktunnels von Schicht I liegen.

Zum T-LiFeSnO<sub>4</sub>-Typ gehören auch die Phasen  $\text{Li}_2\text{Cr}_{3-x}\text{M}_x\text{SbO}_8$  [15] mit  $\text{M}=\text{Al}$ , Fe und  $\text{Li}_{1,6}\text{Zn}_{1,6}\text{Sn}_{2,8}\text{O}_8$  [16]. In diesen Stoffen besetzen die hochgeladenen Ionen  $\text{Sb}^{5+}$  und  $\text{Sn}^{4+}$  ebenfalls die Oktaederpositionen (2b) wie  $\text{Ta}^{5+}$  in  $(\text{Cu}, \text{Zn})_4\text{AlTaO}_8$ . Die andere oktaedrisch koordinierte Punktlage (6c) unterliegt einer wechselnden statistischen Besetzung. Auf den tetraedrisch koordinierten Plätzen dieser Phasen dominieren Li oder Zn.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß  $(\text{Cu}, \text{Zn})_4\text{AlTaO}_8$  eine Kristallchemie aufweist, die nicht von der des Tantals bestimmt wird. Der in der Bruttozusammensetzung hohe Anteil anderer Ionen ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) spricht dafür, diese Verbindung den Oxozinkaten/-cupraten mit einem  $[(\text{Cu}, \text{Zn})_4\text{AlO}_8]^{5-}$ -Gerüst zuzuordnen, in welches  $\text{Ta}^{5+}$  isoliert eingestreut ist.  $\text{Cu}^{2+}$

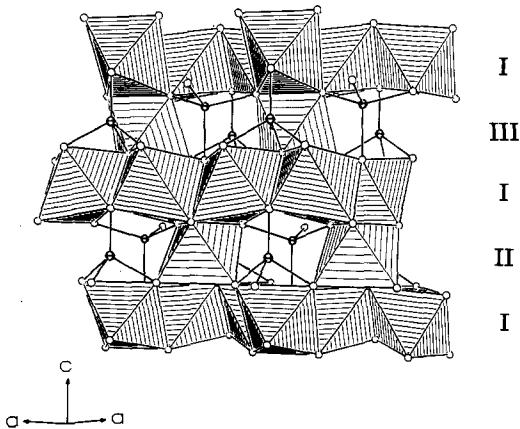


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Schichtenabfolge in  $(\text{Cu}, \text{Zn})_4\text{AlTaO}_8$ :  $\text{ZnO}_6$ -Oktaeder, eng schraffiert;  $\text{TaO}_6$ -Oktaeder, weit schraffiert; ( $\text{Cu}/\text{Al}$ ), gekreuzte Kugeln; O, leere Kugeln.

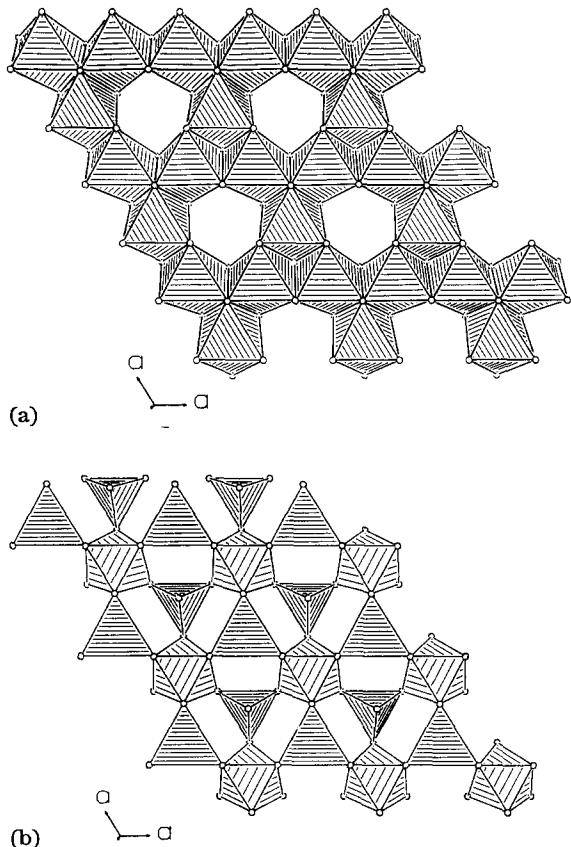


Abb. 2. (a) Polyederschicht von  $\text{ZnO}_6$ -Oktaedern; (b) Polyederschicht mit weit schraffierten  $\text{TaO}_6$ -Oktaedern und Tetraedern um  $(\text{Cu}/\text{Al})$ .

in überwiegend tetraedrischer Koordination ist jedoch kristallchemisch als kationischer Partner aufzufassen (vgl. Lit. 17), so daß  $(\text{Cu}, \text{Zn})_4\text{AlTaO}_8$  zur Gruppe der Mischoxide gehört.

Experimente zur Darstellung einer Hochtemperaturform schlugen fehl. Es erscheint bemerkenswert, daß  $(\text{Cu}, \text{Zn})_4\text{AlTaO}_8$  trotz der hohen Reaktionstemperaturen von 1300 °C zur Kristallstruktur einer Tieftemperaturform von  $\text{LiFeSnO}_4$  gehört. Eine vergleichbare Temperaturstabilität findet man bei den isotypen  $\text{Li}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Al}_x\text{SbO}_8$ -Phasen.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage VAX 8550 der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifiziertem ORTEP-Programm [18, 19] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Zusammenarbeit mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55977, des Autors und Seitschriftenzitats angefordert werden.

## Dank

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

## Literatur

- 1 M. Waburg und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 508 (1984) 55.
- 2 M. Waburg und Hk. Müller-Buschbaum, *Monatsh. Chem.*, 115 (1984) 15.
- 3 M. Waburg und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 522 (1985) 137.
- 4 E. J. Felten, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) 1168.
- 5 H. Kasper, *Rev. Chim. Miner.*, 4 (1967) 759.
- 6 D. Reinen und V. Propach, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 7 (1971) 569.
- 7 V. Propach, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 435 (1977) 161.
- 8 J. M. Longo und A. W. Sleight, *Mater. Res. Bull.*, 10 (1975) 1273.
- 9 P. N. Wa Ilunga, *Acta Chem. Scand.*, Ser. A, 37 (1983) 117.
- 10 O. Harneit und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 11 P. Keller, H. Hess und P. J. Dunn, *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.*, 26 (1979) 167.
- 12 D. Reinen und H. Weitzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 424 (1976) 31.
- 13 J. Choisnet, M. Hervieu und B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, 40 (1981) 344.
- 14 G. M. Sheldrick, *SHELX-Program for Crystal Structure Determination, Version 1.1.1976*, Cambridge.
- 15 P. Tarte, R. Cahay, J. Preudhomme, M. Hervieu, J. Choisnet und B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, 44 (1982) 282.
- 16 J. Choisnet und B. Raveau, *Mater. Res. Bull.*, 14 (1979) 1381.
- 17 Hk. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 741.
- 18 C. K. Johnson, *Rep. ORNL-3794*, 1965 (Oak Ridge National Laboratory, TN).
- 19 K.-B. Plötz, *Dissertation*, Universität Kiel, 1982.