La₂TaO₄Cl₃ – ein neues Oxochlorotantalat mit TaO₅-Baugruppen

La₂TaO₄Cl₃ – a New Oxochlorotantalate with TaO₅ Building Units

U. Schaffrath^a und R. Gruehn^{*}

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität, D-6300 Gießen

Z. Naturforsch. **43b**, 412–418 (1988); eingegangen am 23. November 1987

Oxochlorotantalates, Preparation, Chemical Transport, Crystal Structure

The compounds La₂TaO₄Cl₃ and Ce₂TaO₄Cl₃ have been prepared by reacting SECl₃ with SETaO₄ (SE = La, Ce) in evacuated silica ampoules. Single crystals of La₂TaO₄Cl₃ were obtained by chemical transport reaction (1100→1000 °C) using chlorine as transport agent. The crystal structure of La₂TaO₄Cl₃ has been refined with single crystal data (Pmmn; $a = 15.528(1)$ Å, $b = 3.9395(2)$ Å, $c = 18.132(2)$ Å; $Z = 6$; $R = 8.53\%$, $R_w = 6.10\%$). Main building units are TaO₅ trigonal bipyramids and two- or threefold capped trigonal prisms around La.

1. Einleitung

Wie systematische Untersuchungen zum chemischen Transport [1] ternärer Oxide des Systems La₂O₃/Ta₂O₅ gezeigt haben [2, 3], lassen sich die Verbindungen LaTaO₁₉ [4] sowie La_{1/3}TaO₃ und LaTa₃O₉ [5] bei Zusatz von Chlor im Temperaturgefälle (1100→1000 °C) in kristalliner Form abscheiden. Wenn der Ausgangsbodenkörper in der Quelle (bei T₂) die binäre Komponente La₂O₃ über das Verhältnis La₂O₃:Ta₂O₅ = 1:3 hinaus enthält, treten Besonderheiten auf. So wurde ausgehend von der La-reichsten Verbindung La₃TaO₇ (orh.) als Startbodenkörper, Chlor als Transportmittel und unter Reaktionsbeteiligung des im Ampullenmaterial (Quarzglas) befindlichen Wassers die neue Verbindung La₃TaO₅(OH)Cl₃ (hex.) erhalten [6]. Ein Transport von La₃TaO₇ fand dagegen nicht statt.

Wurde die La₂O₃-ärmere Nachphase LaTaO₄ (mon.) als Ausgangsbodenkörper vorgegeben, so konnte unter sonst gleichen experimentellen Bedingungen eine Tendenz zur Bildung von Oxochlorotantalaten ebenfalls beobachtet werden: bei der niedrigeren Temperatur T₁ schieden sich Kristalle der neuen Verbindung La₂TaO₄Cl₃ ab. Über die Darstellung und Struktur von La₂TaO₄Cl₃ sowie von isostrukturellem Ce₂TaO₄Cl₃ wird berichtet. Die Synthese einer entsprechenden Niobverbindung La₂NbO₄Cl₃ gelang ebenfalls [7].

2. Experimenteller Teil

2.1 Darstellung von SE₂TaO₄Cl₃ (SE = La, Ce)

La₂TaO₄Cl₃: Die Ausgangskomponente LaTaO₄ läßt sich durch Erhitzung (1500 °C; 3 d an Luft) eines Gemenges La₂O₃/Ta₂O₅ (1:1) darstellen. Das Präparat enthielt infolge nicht ganz vollständiger Umsetzung noch geringe röntgenographisch (Guinieraufnahme) nachweisbare Anteile der Nachbarphasen La₃TaO₇ sowie La_{1/3}TaO₃, die hier nicht stören. Vor der weiteren Umsetzung zu La₂TaO₄Cl₃ wurden LaTaO₄ (mon.) und LaCl₃·7 H₂O (puriss. p. a. 99,99%, Fluka) miteinander zu einem Gemenge 1:1 innig verrieben (Achatreibschale) und in einer Quarzglasampulle (d = 15 mm, l = 50 mm) im Vakuum ($p = 5 \cdot 10^{-3}$ Torr) langsam (mit 1 °C/min) auf 250 °C aufgeheizt, um LaCl₃·7 H₂O zu entwässern. Nach abgeschlossener Dehydratisierung wurde die Ampulle im Vakuum abgeschmolzen und bei 950 °C (6 d) isotherm erhitzt. Danach lag Guinier-reines farblores La₂TaO₄Cl₃ als pulverförmiges Präparat vor.

Ce₂TaO₄Cl₃: Die blaßgelbe Verbindung ist aus den Komponenten CeCl₃·6 H₂O und CeTaO₄ (mon.) in entsprechender Weise unter milderen Bedingungen (850 °C; 5 d) zugänglich. Zur Darstellung von CeTaO₄ wurden Gemenge CeO₂/Ta₂O₅ (2:1) zunächst an der Luft erhitzt (1500 °C; 3 d) und das erhaltene grauschwarze Produkt (CeTaO_{4+x} [8]) im Wasserstoffstrom (950 °C; 12 h) reduziert.

2.2 Einkristalle von SE₂TaO₄Cl₃ durch chemischen Transport

La₂TaO₄Cl₃: Den ersten Hinweis auf die neue Verbindung gaben chemische Transportexperimente in Quarzglasampullen (d = 17 mm; l = 100 mm) mit

^a Teil der geplanten Dissertation U. Schaffrath.

^{*} Sonderdruckerfordernisse an Prof. Dr. R. Gruehn.

LaTaO_4 als Startbodenkörper bei T_2 ($T_2 = 1100^\circ\text{C}$, $T_1 = 1000^\circ\text{C}$) und Chlor ($p(\text{Cl}_2) = 1 \text{ atm}$; 298 K) als Transportmittel, bei denen in der Senke (bei T_1) neben überwiegendem LaTaO_4 und wenig $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$ auch geringe Mengen von $\text{La}_2\text{TaO}_4\text{Cl}_3$ abgeschieden wurden [2]. Der aufgrund des Gleichgewichtes

sich einstellende Sauerstoffpartialdruck verhindert offenbar eine weitergehende Umsetzung zu $\text{La}_2\text{TaO}_4\text{Cl}_3$. Durch zusätzlich (in einem separaten Innenröhrchen aus Quarzglas bei T_2) vorgegebenes festes LaCl_3 (Abschn. 2.1!) ließ sich jedoch die Ausbeute an $\text{La}_2\text{TaO}_4\text{Cl}_3$ beträchtlich erhöhen.

Der chemische Transport von $\text{La}_2\text{TaO}_4\text{Cl}_3$ verläuft dagegen glatt, wenn unter sonst gleichen Bedingungen anstelle von LaTaO_4 das phasenreine Oxochlorotantalat (vgl. Abschn. 2.1) als Ausgangsbodenkörper in der Quelle (bei T_2) eingesetzt wird. In der Senke (bei T_1) entsteht nun einphasiges $\text{La}_2\text{TaO}_4\text{Cl}_3$ (70 mg in 8 d) in Form farbloser, bis zu 8 mm langer abgeflachter Nadeln.

$\text{Ce}_2\text{TaO}_4\text{Cl}_3$: Ein chemischer Transport von $\text{Ce}_2\text{TaO}_4\text{Cl}_3$ wurde unter den für $\text{La}_2\text{TaO}_4\text{Cl}_3$ erprobten Bedingungen nicht beobachtet. Auch bei Transportexperimenten unter milderen Bedingungen ($900 \rightarrow 850^\circ\text{C}$) mit phasenreinem $\text{Ce}_2\text{TaO}_4\text{Cl}_3$ als Startbodenkörper und Chlor als Transportmittel schieden sich bei T_1 nur die Verbindungen $\text{Ce}_3\text{TaO}_6\text{Cl}_3$ [9], $\text{Ce}_3\text{TaO}_4\text{Cl}_6$ [6] und $\text{CeTa}_7\text{O}_{19}$ [10] in grobkristalliner Form ab. Wie Guinieraufnahmen des bei T_2 zurückgebliebenen Bodenkörperanteiles zeigten, lag nach Versuchsende im Quellenraum nur noch ein Gemenge aus $\text{Ce}_3\text{TaO}_4\text{Cl}_6$ und CeCl_3 vor.

Erst mit $\text{Ce}_3\text{TaO}_4\text{Cl}_6$ als CeCl_3 -reicherem Startbodenkörper ($1050 \rightarrow 950^\circ\text{C}$; $p(\text{Cl}_2) = 1 \text{ atm}$; 298 K) wurden blaßgelbe $\text{Ce}_2\text{TaO}_4\text{Cl}_3$ -Kristalle bei T_1 abgeschieden; daneben waren noch $\text{Ce}_3\text{TaO}_4\text{Cl}_6$ und $\text{Ce}_{1/3}\text{TaO}_3$ entstanden. In der Quelle lagen noch $\text{Ce}_3\text{TaO}_4\text{Cl}_6$ und CeCl_3 vor.

3. Einkristalluntersuchungen

Ein langgestreckter nadelförmiger Kristall ($l = 0,8 \text{ mm}$) von $\text{La}_2\text{TaO}_4\text{Cl}_3$ wurde ausgewählt (Lichtmikroskop, Polarisationsfilter). Aufnahmen (MoK_α -Strahlung: $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) nach der Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsmethode führten zur Laue-Symmetrie mmm. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte aus Pulveraufnahmen. Die Auswertung der Präzessions- ($hk0$; $hk1$; $0kl$; $1kl$) und Weissenbergaufnahmen ($h0l$; $h1l$) ergab als Bedingungen für die auftretenden Reflexe $hk0$: $h+k=2n$;

Tab. I. Kristallographische Daten von $\text{La}_2\text{TaO}_4\text{Cl}_3$ und ihre Bestimmung.

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pmmn (Nr. 59)
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$]	$a = 15,528(1)$
n. Guinieraufnahmen	$b = 3,9395(2)$
	$c = 18,132(2)$
Volumen der Elementarzelle [$\text{\AA}^3$]	1109,2(2)
Dichte (röntg.) [g cm^{-3}]	5,65
Zahl der Formeleinheiten	6
Molvolumen (röntg.) [cm^3]	111,34
Molvolumen (Komponenten) [cm^3]	113,05 (aus LaTaO_4 , LaCl_3)
Kristallform, -farbe	hexagonale Säulen, farblos
F(000)	1554,01
$\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [cm^{-1}]	257,95
Diffraktometer	Vierkreis (AED-2)
Strahlung, Monochromator	MoK_α , Graphit
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzfaktor, empirische Absorptionskorrektur
Meßbereich	$3^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$
Abtastung, Abtastbreite	ω -scan, $1,50^\circ$
Abtastgeschwindigkeit	$0,5\text{--}2,0^\circ \text{ sec}^{-1}$
Anzahl der symmetrieunabh. Reflexe	1845 (von 3465 gemessenen)
Strukturbestimmung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Differenzfourier, (Programm SHELX-76 [13]), Streufakt. n. Cromer [14, 15], Vollmatrix-Kleinste-Quadrate-Verfeinerung
Anzahl der freien Parameter	99
nicht berücksichtigte Reflexe	63
$R = (F_o - F_c) / F_o $	$R = 0,085$
$R_w = \sqrt{w}(F_o - F_c) / \sqrt{w} F_o $	$R_w = 0,061$
$w = 0,1724 / (\sigma^2 F_o + g F_o^2)$	

$h00$: $h=2n$; $0k0$: $k=2n^*$. Diesen Bedingungen genügen die Raumgruppen Pmmn (Nr. 59) und Pmn 2_1 (Nr. 31), von denen sich die erstere (in der zentrischen Aufstellung) im Laufe der Strukturbestimmung als zutreffend erwies. Für die Datensammlung wurden die Intensitäten von insgesamt 3465 Reflexen (davon 1845 unabhängige) mit Hilfe eines automatischen Vierkreisdiffraktometers (Siemens/Stoe AED-2; MoK_α -Strahlung, Graphit-Monochromator) im Bereich $3^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ gemessen.

Die Strukturbestimmung (Tab. I) in der Raumgruppe Pmmn gelang unter Anwendung direkter

* Die erhaltenen Filmaufnahmen ergaben entlang der b - und c -Achse Hinweise für eine sehr schwach ausgeprägte Überstruktur, die zur Zeit mit Hilfe der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie untersucht wird [11, 12].

Methoden (Schweratommethode); die Verfeinerung nach Differenzfouriermethoden (Programmpaket SHELX-76 [13]). Die Einbeziehung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome führte zu $R = 8,53\%$ bzw. $R_w = 6,10\%$ mit den in Tab. II aufgeführten Parametern.

Tab. IIa. $\text{La}_2\text{TaO}_4\text{Cl}_3$: Punktlagen und Lageparameter.

Atom	Punktlage	x	y	z
La1	4f	0,4238(1)	1/4	0,3837(1)
La2	4f	0,5995(1)	1/4	0,0995(1)
La3	2a	3/4	3/4	0,3443(2)
La4	2a	1/4	1/4	0,1338(1)
Ta1	4f	0,4424(1)	3/4	0,2042(1)
Ta2	2b	1/4	3/4	0,4838(1)
Cl1	4f	0,4374(4)	1/4	0,5641(4)
Cl2	4f	0,8662(4)	1/4	0,2720(4)
Cl3	4f	0,4186(4)	1/4	0,0269(4)
Cl4	2b	1/4	3/4	0,0014(5)
Cl5	2a	1/4	1/4	0,8555(6)
Cl6	2a	1/4	1/4	0,2988(6)
O1	4f	0,1626(10)	3/4	0,1625(14)
O2	4f	0,9422(11)	1/4	0,6921(9)
O3	4f	0,6485(12)	1/4	0,5725(13)
O4	4f	0,0500(16)	1/4	0,1991(18)
O5	4f	0,0420(11)	1/4	0,8616(9)
O6	2b	1/4	3/4	0,5859(13)
O7	2a	1/4	1/4	0,4884(27)

4. Indizierung und Verfeinerung der Gitterkonstanten

Für die Verfeinerung der Gitterkonstanten mit Hilfe von Guinieraufnahmen wurden die durch chemischen Transport erhaltenen Kristalle von $\text{La}_2\text{TaO}_4\text{Cl}_3$ fein zerrieben. Eine Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Hilfe des Rechenprogramms SOS [16] lieferten die Gitterkonstanten $a = 15,528(1) \text{ \AA}$, $b = 3,9395(2) \text{ \AA}$, $c = 18,132(2) \text{ \AA}$ mit $Z = 6$. Die mit T-Quarz (interner Standard) korrigierten sowie die berechneten $\sin^2\theta$ -Werte bringt Tab. III. Die in entsprechender Weise bestimmten Zellparameter der bisher gefundenen isostrukturellen Verbindungen $\text{Ce}_2\text{TaO}_4\text{Cl}_3$ und $\text{La}_2\text{NbO}_4\text{Cl}_3$ [7] enthält Tab. IV.

5. Ergebnisse und Diskussion

In der *Struktur* von $\text{La}_2\text{TaO}_4\text{Cl}_3$ kann man acht- und neunfach koordinierte La-Atome unterscheiden; dabei ist die Verwandtschaft der auftretenden Koordinationspolyeder bemerkenswert: In allen Fällen spannen sechs der Teilchen um La ein trigonales Prisma auf, das bei La(1) und La(3) zweifach ($\text{CN} = 8$), hingegen bei La(2) und La(4) dreifach bekappt ($\text{CN} = 9$) ist (Abb. 1). Über die aufgrund der Abstufung der Abstände sinnvoll erscheinenden Koordina-

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
La1	0,0512(11)	0,0117(7)	0,0748(16)	0,0	−0,0433(11)	0,0
La2	0,0340(8)	0,0130(6)	0,0224(8)	0,0	−0,0084(7)	0,0
La3	0,0223(10)	0,0137(11)	0,0094(3)	0,0	0,0	0,0
La4	0,0480(13)	0,0118(10)	0,0187(11)	0,0	0,0	0,0
Ta1	0,0138(4)	0,0135(4)	0,0085(4)	0,0	0,0002(4)	0,0
Ta2	0,0146(6)	0,0132(7)	0,0089(7)	0,0	0,0	0,0
Cl1	0,028(3)	0,024(3)	0,024(3)	0,0	−0,001(3)	0,0
Cl2	0,033(3)	0,029(3)	0,015(3)	0,0	0,009(2)	0,0
Cl3	0,022(3)	0,023(3)	0,023(3)	0,0	0,001(2)	0,0
Cl4	0,024(4)	0,035(5)	0,010(4)	0,0	0,0	0,0
Cl5	0,022(3)	0,027(4)	0,025(4)	0,0	0,0	0,0
Cl6	0,022(3)	0,032(4)	0,018(4)	0,0	0,0	0,0
O1	0,010(6)	0,021(7)	0,077(8)	0,0	−0,001(6)	0,0
O2	0,018(6)	0,064(8)	0,006(6)	0,0	0,005(6)	0,0
O3	0,023(6)	0,060(8)	0,038(7)	0,0	0,007(6)	0,0
O4	0,053(7)	0,040(8)	0,025(8)	0,0	0,072(7)	0,0
O5	0,018(6)	0,057(8)	0,005(5)	0,0	−0,006(5)	0,0
O6	0,027(7)	0,057(8)	0,005(5)	0,0	0,0	0,0
O7	0,040(8)	0,010(8)	0,053(9)	0,0	0,0	0,0

Tab. IIb. Anisotrope Temperaturfaktoren.

Tab. III. Auswertung einer Guinieraufnahme von La₂TaO₄Cl₃, Intensitätsabstufung 1–10; CuK α_1 -Strahlung ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$).

<i>hkl</i>	$\sin^2\theta_o \cdot 10^3$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^3$	$d_c [\text{\AA}]$	I_o	I_c
101	4,27	4,27	11,794	4	25
201	11,63	11,65	7,137	4	25
003	16,26	16,24	6,044	4	26
202	17,09	17,06	5,897	5	35
301	23,98	23,95	4,977	5	32
004	28,91	28,87	4,533	3	16
302	29,38	29,36	4,495	7	68
104	31,34	31,33	4,351	5	40
303	38,38	38,39	3,931	4	18
400	39,42	39,37	3,882	1	4
401	41,17	41,17	3,796	2	10
111	42,55	42,49	3,737	1	2
112	47,91	47,91	3,519	1	5
211	49,92	49,88	3,449	1	4
304	51,01	51,02	3,410	2	10
013	54,46	54,47	3,300	5	37
205	54,99	54,96	3,286	6	46
212	55,35	55,29	3,276	5	35
113	56,92	56,93	3,228	5	30
310	60,36	60,37	3,135	3	12
311	62,24	62,18	3,089	9	80
501	63,34	63,32	3,061	4	26
213	64,34	64,31	3,037	5	29
014	67,10	67,10	2,974	5	33
305	67,23	67,26	2,970	2	7
312	67,63	67,59	2,963	9	91
114	69,63	69,56	2,920	6	44
206	74,94	74,81	2,816	3	18
313	76,46	76,62	2,783	3	15
214	76,95	96,94	2,777	3	14
503	77,85	77,76	2,762	1	4
411	79,47	79,40	2,734	3	15
306	87,16	87,11	2,610	10	100
600	88,64	88,58	2,588	7	66
314	89,31	89,25	2,578	2	9
413	93,86	93,84	2,514	2	6
602	95,83	95,80	2,489	1	2
510	99,66	99,74	2,439	1	4
406	104,36	104,34	2,385	4	24
315	105,50	105,49	2,372	3	18
414	106,44	106,47	2,361	2	5
513	115,93	115,98	2,262	3	16
604	117,49	117,45	2,248	2	6
701	122,34	122,37	2,202	2	6
208	125,35	125,34	2,176	2	5
017	126,71	126,66	2,164	5	36
514	128,63	128,62	2,148	6	43
613	142,97	143,05	2,037	4	25
020	152,91	152,91	1,970	7	58
614	155,74	155,68	1,952	1	4
221	164,57	164,56	1,899	1	2
712	165,96	166,01	1,890	3	15
023	169,15	169,15	1,873	1	3
222	170,07	169,97	1,868	2	4
318	175,81	175,87	1,837	2	7
321	176,87	176,86	1,832	2	5
0010	180,42	180,46	1,813	2	6
322	182,20	182,28	1,804	3	13
124	184,22	184,25	1,795	2	8
517	188,06	188,17	1,776	3	15

Tab. IV. SE₂TaO₄Cl₃ (SE = La, Ce) und La₂NbO₄Cl₃: Vergleich der Gitterkonstanten ($Z = 6$).

Verbindung	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>V</i> [Å ³]
La ₂ TaO ₄ Cl ₃	15,528(1)	3,9395(2)	18,132(2)	1109,2(2)
Ce ₂ TaO ₄ Cl ₃	15,4836(9)	3,9142(4)	18,063(1)	1094,7(1)
La ₂ NbO ₄ Cl ₃ [7]	15,508(4)	3,9558(7)	18,098(4)	1110,3(4)

tionszahlen (8 bzw. 9) hinausgehend könnte man ein weiter entferntes O(4) allenfalls bei La(2) noch hinzunehmen (Tab. V), so daß hier CN = 9 + 1 zu erwägen wäre. Die nach dem ECoN-Konzept [17] berechneten „Effektiven Koordinationszahlen“ liegen zwischen 7,0 und 8,5. Eine Koordinationsfigur wie um La(2) tritt in der Struktur von La₃TaO₄Cl₆ (Pr₃NbO₄Cl₆ [18]) ebenfalls auf (Tab. VI). Alle Koordinationspolyeder um La-Teilchen sind über die Bodenfläche der Prismen mit den jeweils benachbarten Polyedern gleicher Art entlang [010] verknüpft.

Die von den O-Teilchen gebildeten Koordinationspolyeder um die beiden Ta-Atome lassen sich als leicht verzerrte (Ta(1)O₅ mehr als Ta(2)O₅) trigonale Bipyramiden beschreiben; ECoN beträgt hier 4,7 (Ta(1)) und 4,9 (Ta(2)). Trigonale Bipyramiden um Ta findet man ebenfalls in der Struktur von La₃TaO₄Cl₆ (vgl. Pr₃NbO₄Cl₆ [18]); wie dort sind sie entlang der kurzen Achse über Ecken miteinander verknüpft.

Tab. V. Interatomare Abstände bei La₂TaO₄Cl₃ [Å].

La1—O3	2,402 (2×)	La2—O5	2,275 (2×)
—O2	2,419 (2×)	—O4	2,941 (1×)*
—Cl1	3,069 (2×)	—Cl4	2,968 (1×)
—Cl6	3,107 (1×)	—Cl3	3,035 (2×)
—Cl1	3,278 (1×)	—Cl3	3,102 (1×)
		—Cl5	3,163 (2×)
		—Cl2	3,173 (1×)
La3—O6	2,341 (2×)	La4—O1	2,448 (4×)
—Cl2	2,976 (4×)	—Cl6	2,992 (1×)
—Cl1	3,351 (2×)	—Cl4	3,105 (2×)
		—Cl3	3,257 (2×)
Ta1—O1	1,797 (1×)	Ta2—O6	1,851 (1×)
—O2	1,880 (1×)	—O3	1,878 (2×)
—O5	1,953 (1×)	—O7	1,972 (2×)
—O4	1,975 (2×)		

* Aufgrund des Abstandes nicht mehr in die Koordination einbezogen.

Abb. 1. $\text{La}_2\text{TaO}_4\text{Cl}_3$. Die Koordinationspolyeder um La: a) $\text{La}(1)\text{O}_4\text{Cl}_4$; b) $\text{La}(2)\text{O}_2\text{Cl}_7$; c) $\text{La}(3)\text{O}_2\text{Cl}_6$; d) $\text{La}(4)\text{O}_4\text{Cl}_5$.

In einer Projektion der Struktur von $\text{La}_2\text{TaO}_4\text{Cl}_3$ in Richtung der kurzen b -Achse (Abb. 2) erkennt man auffallend *große Baugruppen* $\text{La}_{12/2}(\text{TaO}_3\text{O}_{2/2})_3\text{Cl}_{2/2}$ ($=\text{La}_6\text{Ta}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$) aus je 12/2 Polyedern um La und drei Bipyramiden um Ta. Diese Baueinheiten (Abb. 3) besitzen die Form trigonaler Prismen, deren Ecken von jeweils vier $\text{La}(2)$ sowie zwei $\text{La}(1)$ besetzt sind. Betrachtet man eine Projektion längs $[010]$ wie in Abb. 2, so scheinen alle La-Teilchen ein hexagonales Netz aufzuspannen; es be-

finden sich aber die zu einer „großen“ Prismenfläche gehörenden sechs La-Atome jeweils in $y = 1/4$ bzw. $3/4$ (Abb. 3). In je 3 der trigonal-prismatischen Lücken befinden sich, über Sauerstoffteilchen mit den umgebenden La-Atomen verbunden, die TaO_5 -Koordinationspolyeder, so daß (in einer Elementarzelle) von insgesamt 24 „Lücken“ (Dreiecksflächen zwischen je drei La-Atomen in Abb. 2) 6 Lücken für Ta und 18 für Cl zur Verfügung stehen. Ein entsprechendes hexagonales Netz aller La-Teilchen (wobei

Cl/O zunehmend				
CN = 8 2-fach bekappt		$\langle \text{La}(1)\text{O}_4\text{Cl}_2 \rangle \text{Cl}_2^a$	$\langle \text{La}(3)\text{O}_2\text{Cl}_4 \rangle \text{Cl}_2^a$	
CN = 9 3-fach bekappt	$\langle \text{LaO}_6 \rangle \text{O}_3^b$	$\langle \text{NdO}_4\text{Cl}_2 \rangle \text{O}_2\text{Cl}^c$	$\langle \text{La}(4)\text{O}_4\text{Cl}_2 \rangle \text{Cl}_3^a$	$\langle \text{La}(2)\text{O}_2\text{Cl}_4 \rangle \text{Cl}_3^{a,d}$

Tab. VI. Trigonal-prismatische Koordinationspolyeder um La (Beispiele). Zu den Prismen zählende Atome in $\langle \rangle$.

^a Diese Arbeit; ^b LaTa_3O_9 orh. [5]; ^c $\text{Nd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7\text{Cl}_2$ [19]; ^d $\text{La}_3\text{TaO}_4\text{Cl}_6$ ($\text{Pr}_3\text{NbO}_4\text{Cl}_6$ -Struktur [18]).

Abb. 2. Die Struktur von $\text{La}_2\text{TaO}_4\text{Cl}_3$ in Projektion längs $[010]$ (y -Parameter angegeben).

Abb. 3. Die Struktur von $\text{La}_2\text{TaO}_4\text{Cl}_3$ in Projektion längs $[010]$. Schematische Darstellung der prismatischen Baueinheiten $\text{La}_6\text{Ta}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ in $1/4$, $3/4$ sowie der gewellten Ketten aus Cl -Teilchen.

jedoch $1/7$ fehlt) ist auch in der Projektion (längs 0001) der Struktur von $\text{La}_3\text{TaO}_4\text{Cl}_6$ ($\text{Pr}_3\text{NbO}_4\text{Cl}_6$ [18]) zu erkennen; in diesem Fall liegen jeweils Gruppen von 3 La -Atomen, die eine Bipyramide um Ta (Nb) einschließen, in $y = 1/4$ bzw. $3/4$. In einer Elementarzelle sind hierbei von 14 Lücken 2 für Ta und 12 für Cl verfügbar.

Wie die schematische Darstellung in Abb. 3 deutlich macht, sind die prismatischen Struktureinheiten

in der Projektion entlang $[010]$ durch zwei Sorten zweidimensional unendlich verlaufender gewellter Cl -Ketten (dreidimensional: Schichten) umgeben: Von den längs der a -Achse verlaufenden Ketten besitzt jeweils eine einen nahezu gradlinigen Verlauf, während die andere die prismatischen Baugruppen (in $y = 1/4, 3/4$) zickzack-förmig umhüllt.

Die $\text{Cl}(6)$ -Teilchen in den Flächenmitten der großen Prismen und die $\text{Cl}(2)$ -Teilchen haben die Koordinationszahl $\text{CN} = 3$ (bezüglich der La -Atome), während allen übrigen Cl -Atomen $\text{CN} = 4$ mit einer verzerrt tetraedrischen Umgebung von La zukommt.

Vergleich mit anderen Oxochlorotantalaten (-niobaten) der Seltenen Erden. Wie wir inzwischen wissen, gibt es unerwartet viele strukturell unterschiedliche Oxochlorotantalate (-niobate) der Seltenen Erden: $\text{La}_3\text{TaO}_5(\text{OH})\text{Cl}_3$ [6] ($\text{Ce}_3\text{TaO}_4\text{Cl}_6$, $\text{La}_2\text{ThTaO}_6\text{Cl}_3$ [9]) (A), $\text{La}_3\text{TaO}_4\text{Cl}_6$ [6] ($\text{Pr}_3\text{NbO}_4\text{Cl}_6$ [18]) (B), $\text{La}_2\text{TaO}_4\text{Cl}_3$ ($\text{Ce}_2\text{TaO}_4\text{Cl}_3$) (C), $\text{Nd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7\text{Cl}_2$ [19] ($\text{Pr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7\text{Cl}_2$ [19]) (D). Außer den Strukturtypen (A), (B) und (C), die mit Nb anstelle von Ta ebenfalls existieren ($\text{La}_3\text{NbO}_5(\text{OH})\text{Cl}_3$, $\text{La}_3\text{NbO}_4\text{Cl}_6$, $\text{La}_2\text{NbO}_4\text{Cl}_3$ [7]), kennt man die Nb_2O_5 -reiche Verbindung $\text{LaNb}_2\text{O}_6\text{Cl}$ mit einer besonderen Struktur [20]. Die Verbindungstypen A und B besitzen eine mit LaCl_3 (UCl_3 -Typ) nahe verwandte Anordnung von Cl -Teilchen um die Ecken der hexagonalen Elementarzelle. Wie bereits ausgeführt wurde, zeigt C eine Ähnlichkeit zu B hinsichtlich der auftretenden trigonalen $\text{Ta}-\text{O}$ -Bipyramiden, die jeweils von einem Prisma aus 6 La -Atomen umgeben sind. Entsprechungen in den Koordinationsfiguren um La (SE) finden sich bei den Strukturen von B, C und D (Tab. VI).

Aus den bisherigen Untersuchungen der Systeme mit den größeren Seltenen Erden ($\text{SE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) [6, 9, 19] ist zu erkennen, daß Verbindungen mit der Struktur von C nur mit La und Ce zu erhalten sind, während der Strukturtyp D erst mit Pr und Nd auftritt, wobei eine Fortsetzung zu kleineren SE denkbar wäre. Verbindungen mit der Struktur von A und B ließen sich bis $\text{SE} = \text{Nd}$ erhalten [6, 9]. Da A mit $\text{SE}_3\text{WO}_6\text{Cl}_3$ ($\text{SE} = \text{La}-\text{Gd}$ [21]) isostrukturell ist, könnte man erwarten, daß auch $\text{SE}_3\text{TaO}_5(\text{OH})\text{Cl}_3$ mit $\text{SE} = \text{La}-\text{Gd}$ zugänglich ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für ihre finanzielle Unterstützung.

- [1] H. Schäfer, Chemische Transportreaktionen, Verlag Chemie, Weinheim (1962).
- [2] U. Schaffrath, Diplomarbeit, Gießen (1986).
- [3] J. Sturm, Dissertation, Gießen (1976).
- [4] B. Langenbach-Kuttert, J. Sturm und R. Gruehn, Z. Anorg. Allg. Chem. **543**, 117 (1986).
- [5] B. Langenbach-Kuttert, J. Sturm und R. Gruehn, Z. Anorg. Allg. Chem. **548**, 33 (1986).
- [6] U. Schaffrath und R. Gruehn, Naturwissenschaften **74**, 342 (1987).
- [7] R. Hofmann, Diplomarbeit, Gießen (1987).
- [8] T. Negas, R. S. Roth, C. L. McDaniel, H. S. Parker und C. D. Olsen, Mat. Res. Bull. **12**, 1161 (1977).
- [9] U. Schaffrath und R. Gruehn, J. Less-Common Metals **137**, 61 (1988).
- [10] A. W. S. Johnson und B. M. Gatehouse, Acta Crystallogr. **B36**, 523 (1980).
- [11] R. Gruehn und R. Ross, Chem. unserer Zeit **21**, 194 (1987).
- [12] W. Mertin, unveröffentlicht.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELX-76: Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, U. K. (1976).
- [14] D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr. **A24**, 321 (1968).
- [15] D. T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).
- [16] J. Soose und G. Meyer, Staatsexamensarbeit J. Soose, Gießen (1980).
- [17] R. Hoppe, Z. Kristallogr. **150**, 23 (1979).
- [18] L. H. Brixner, J. C. Calabrese und C. M. Foris, Mat. Res. Bull. **18**, 1493 (1983).
- [19] U. Schaffrath und R. Gruehn, Naturwissenschaften **75**, 140 (1988).
- [20] J. C. Calabrese, L. H. Brixner und C. M. Foris, J. Solid State Chem. **48**, 142 (1983).
- [21] L. H. Brixner, H. Y. Chen und C. M. Foris, J. Solid State Chem. **44**, 99 (1982).