Zur Kenntnis eines Barium-Oxonioibat-Tellurats: $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}$

On a Barium-Oxonioibate-Tellurate: $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}$

B. Wedel, Hk. Müller-Buschbaum*

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität,
Olshausenstraße 40, D-24098 Kiel

Z. Naturforsch. **51 b**, 1407–1410 (1996); eingegangen am 12. April 1996

Barium, Niobium, Tellurium, Oxide, Crystal Structure

Single crystals of $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}$ have been prepared by solid state reactions in air. X-ray investigations led to orthorhombic symmetry, space group D_{2h}^{15} -Pbca, $a = 7.242(4)$, $b = 12.433(3)$, $c = 9.932(3)$ Å, $Z = 4$. Nb^{5+} and Te^{6+} show octahedral coordination by O^{2-} . The crystal structure is characterized by planes of edge- and corner-sharing NbO_6 - and TeO_6 octahedra. It is shown that in spite of nearly identical lattice constants of $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}$ with compounds of the composition $\text{M}_{0.5}\text{BaNbTe}_2\text{O}_9$ the so far unknown crystals of these substances may not be derived from the $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}$ type.

Einleitung

Quaternäre Oxonioibat-Tellurate mit Alkali- und Erdalkalimetallen wurden nur wenig untersucht. Bekannt sind Verbindungen der Bruttoformel MNbTeO_6 mit $\text{M} = \text{Li}$ [1] und K , Rb , Cs [2, 3], die röntgenographisch vorwiegend an mikrokristallinem Material studiert wurden. Zu erwähnen sind ferner $(\text{M},\text{Ti})\text{NbTeO}_6$ mit $\text{M} = \text{K}$, Rb , Cs [4] und $\text{M}_{0.5}\text{BaNbTe}_2\text{O}_9$ mit $\text{M} = \text{Mg}$, Ca , Sr , Ba , Cu , Zn , Cd , Pb [5, 6] sowie $\text{MBa NbTe}_2\text{O}_9$ mit $\text{M} = \text{Li-Rb}$ und Ag [5, 6]. Der Aufbau der Tellurit-Tellurate $\text{M}_{0.5}\text{Ba NbTe}_2\text{O}_9$ ist unbekannt. Die Alkalimetall-Niob-Tellurate MNbTeO_6 und $(\text{M},\text{Ti})\text{NbTeO}_6$ zeichnen sich für die großen Alkalimetallionen durch eine defekte Pyrochlorstruktur aus.

Eigene Experimente zur Darstellung von Erdalkalimetall-Niob-Telluraten führten zu Einkristallen von $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}$, deren Gitterkonstanten denen von $\text{M}_{0.5}\text{Ba NbTe}_2\text{O}_9$ außerordentlich ähneln. Der folgende Beitrag berichtet über die Strukturaufklärung von $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}$ und diskutiert, ob zum Beispiel $\text{Ba}_{1.5}\text{NbTe}_2\text{O}_9$ den gleichen Aufbau zeigen könnte.

Darstellung von $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}$ -Einkristallen und deren röntgenographische Untersuchung

Die Ausgangsstoffe BaCO_3 (Merck, >99%), Nb_2O_5 (Fluka, 99%) und TeO_2 (aus Tellur (Fluka, 99,8%) und konzentrierter HNO_3 [7]) wurden im Verhältnis 2 : 1 : 5 innig vermengt und in einem Korundschißchen an Luft rasch auf 910 °C erhitzt. Wegen der leichten Flüchtigkeit von TeO_2 oberhalb 500 °C wurde dieses im Überschuß zugesetzt. Der die Bruttoformel übersteigende Anteil an TeO_2 verdampfte vollständig, der gebundene Anteil war bis 910 °C stabil. Während einer Reaktionszeit von 2 d bildeten sich farblose, rhombenförmige, gegen Luft beständige Einkristalle, die mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) untersucht wurden. Anhand der L-Linien ergab sich aus mehreren Messungen ein Verhältnis $\text{Ba} : \text{Nb} : \text{Te} = 1 : 1 : 0,6$.

Mit Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen sowie Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die in Tab. I zusammengestellten kristallographischen Daten bestimmt. Mit dem Programm SHELXS-86 [8] wurden die Schweratomlagen und mit dem Programm SHELXL-93 [9] (Fourier-Synthesen) die Positionen von Sauerstoff bestimmt. Die verfeinerten Parameter gibt Tab. II wieder. Mit diesen berechnen sich die in Tab. III aufgeführten wichtigsten Metall-Sauerstoff-Abstände.

Alle Rechnungen wurden auf einer IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie der Univer-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Hk. Müller-Buschbaum.

Tab. I. Kristallographische Daten und Meßparameter für $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}$ mit Standardabweichungen in Klammern.

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	D_{2h}^{15} -Pbca (Nr. 61)
Gitterkonstanten [Å]	$a = 7,242(4)$ $b = 12,433(3)$ $c = 9,932(3)$
Zellvolumen [Å ³]	894,2(6)
Zahl der Formeleinh.	4
Diffraktometer	Siemens AED2
Strahlung	MoK α /Graphit
/Monochromator	
Meßmodus	$\Omega/2\theta$, background-peak-background
Korrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktor
Absorptionskorrektur	EMPIR [15]
Meßbereich (2θ) [°]	6 - 70
Meßzeit/Schritt	1 - 4 s
Extinktionskoeffizient	0,0123(3)
Goodness-of-fit	1,109
Gemessene Reflexe	2277
Symmetrieunabh.	1971
Reflexe	
Reflexe für $I > 2\sigma(I)$	1566
Anzahl der	71
Parameter (anisotrop)	
Gütefaktoren	$R1 = 0,053$; $wR2 = 0,099$
(alle Reflexe)	

sität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [10, 11] erstellt*.

Beschreibung der Kristallstruktur mit Diskussion der Ergebnisse

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß Nb^{5+} und Te^{6+} oktaedrisch von O^{2-} koordiniert werden. Beide Elemente unterscheiden sich im Streuverhalten gegenüber Röntgenstrahlen, so daß eine Zuordnung auf den Metallpunktlagen eindeutig möglich ist. Abb. 1 gibt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur wieder. Dieser verdeutlicht, daß sich längs [100] zueinander isolierte $^1[\text{NbO}_5]$ -Ketten eckenverknüpfter NbO_6 -Oktaeder (enge Schraffur) erstrecken. Diese werden durch TeO_6 -Oktaeder (weite Schraffur) über Oktaederkanten und -ecken zu Schichten verknüpft. In den $[\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}]$ -Schichten liegen ringförmige Hohlräume von drei- und

Tab. II. Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren [Å^2] für $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}$, mit Standardabweichungen in Klammern. In der Raumgruppe D_{2h}^{15} -Pbca sind folgende Punktlagen besetzt:

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Ba	8c	0,0157(1)	0,3585(1)	0,6071(1)	0,010(1)
Nb	8c	0,2923(1)	0,6042(1)	0,7445(1)	0,006(1)
Te	4b	0,5	0,5	0,5	0,006(1)
O(1)	8c	0,0560(5)	0,5834(3)	0,6675(4)	0,008(1)
O(2)	8c	0,4219(5)	0,6395(3)	0,5698(4)	0,009(1)
O(3)	8c	0,3789(5)	0,4450(3)	0,6555(4)	0,009(1)
O(4)	8c	0,2659(5)	0,4849(3)	0,4053(4)	0,009(1)
O(5)	8c	0,2806(5)	0,7413(3)	0,7984(5)	0,013(1)

Tab. III. Interatomare Abstände [Å] für $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}$ mit Standardabweichungen in Klammern.

Ba	- O(5)	2,758(4)	Nb	- O(5)	1,789(4)
	- O(3)	2,774(4)		- O(1)	1,892(4)
	- O(2)	2,784(4)		- O(4)	1,989(4)
	- O(5)	2,812(4)		- O(2)	2,021(4)
	- O(4)	2,822(4)		- O(1)	2,116(4)
	- O(1)	2,869(4)		- O(3)	2,256(4)
	- O(1)	2,875(4)			
	- O(3)	2,883(4)	Te	- O(3)	1,903(4) 2x
	- O(4)	3,127(4)		- O(4)	1,948(4) 2x
				- O(2)	1,952(4) 2x

sechseckiger Gestalt vor. Die unbesetzten kleinen Dreieckshohlräume werden von einem TeO_6 - und zwei NbO_6 -Oktaedern und die großen Sechseckhohlräume von zwei TeO_6 - und vier NbO_6 -Oktaedern aufgespannt. Längs [010] sind gemäß Abb. 2 die $[\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}]$ -Schichten im Abstand von $b/2$ gestapelt. Der Verbund zum Kristallgitter erfolgt durch die Ba^{2+} -Ionen. Mit Blick auf Abb. 1 ist zu erkennen, daß Ba^{2+} in die großen Sechseckklücken eingelagert ist. Mit den angrenzenden O^{2-} -Nachbarn erhält Ba^{2+} eine unregelmäßige neunfache Koordination.

Wie in der Einleitung erwähnt, ähneln die Gitterkonstanten von $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}$ denen der Tellurit-Tellurate $\text{M}_{0,5}\text{BaNbTe}_2\text{O}_9$ [5, 6]. Für $\text{M} = \text{Ba}$ ergibt sich für diese Stoffgruppe eine Bruttoformel $\text{Ba}_{1,5}\text{NbTe}_2\text{O}_9$, die im Gegensatz zur hier untersuchten Substanz vertauschte Mengen $\text{Nb} : \text{Te}$ und ein geringes Defizit an Ba^{2+} und O^{2-} aufweist. Für die an mikrokristallinem Material untersuchten Tellurit-Tellurate $\text{M}_{0,5}\text{BaNbTe}_2\text{O}_9$ wurden keine Parameter publiziert, so daß die Kristallstrukturen unbekannt sind. Die ähnlichen Gitter-

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnnummer CSD-405153 angefordert werden.

Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Verknüpfung von NbO_6 - (enge Schraffur) mit TeO_6 -Oktaedern (weite Schraffur) mit Blick längs $[010]$. Die Abmessungen der Elementarzelle sind eingezeichnet. Große Kugel mit Kreuz = Ba^{2+} , offene Kugel = O^{2-} .

konstanten sprachen zunächst dafür, daß der Aufbau von $\text{Ba}_{1,5}\text{NbTe}_2\text{O}_9$ dem von $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}$ entsprechen könnte. Um bestehende strukturelle Ähnlichkeiten nachzuweisen, wurden ausgehend vom Reflexdatensatz der einkristallinen Verbindung $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}$ Strukturfaktorberechnungen für das Tellurit-Tellurat $\text{Ba}_{1,5}\text{NbTe}_2\text{O}_9$ durchgeführt.

Zunächst ist festzustellen, daß $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}$ und $\text{Ba}_{1,5}\text{NbTe}_2\text{O}_9$ verschiedenen Raumgruppen zugeordnet wurden. Unter Bezug auf die starken Reflexe kristallisiert $\text{Ba}_{1,5}\text{NbTe}_2\text{O}_9$ in der zentrosymmetrischen Raumgruppe Pbca , zu der auch $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}$ gehört. Unter Berücksichtigung aller Reflexe wurde jedoch die niedersymmetrische Raumgruppe $\text{P}2_12_12_1$ verbindlich vorgeschlagen [5, 6]. Ein Vergleich zwischen $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}$ und $\text{Ba}_{1,5}\text{NbTe}_2\text{O}_9$ mußte daher in der niedersymmetrischen Raumgruppe erfolgen. Zu diesem Zweck wurden zuerst die Parameter von $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}$ in die Raumgruppe von $\text{Ba}_{1,5}\text{NbTe}_2\text{O}_9$ umgesetzt und verfeinert. In der Raumgruppe $\text{P}2_12_12_1$ spalten die ursprünglich achtzähligen Punktlagen in je zwei vierzählige auf. Eine Verfeinerung der Parameter von $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}$ führte zu geringfügig schlechteren Gütefaktoren.

Abb. 2. Darstellung der Stapelung der in Abb. 1 gezeichneten $[\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}]$ -Oktaederschichten längs $[100]$. Die Symbole entsprechen Abb. 1.

Für Niob und Tellur stehen in der niederen Symmetrie drei vierzählige Punktlagen $\text{M}(1)$, $\text{M}(2)$, $\text{M}(3)$ zur Verfügung, auf die beide Elemente je nach Bruttoformel im Verhältnis 2:1 ($\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}$) oder 1:2 ($\text{Ba}_{1,5}\text{NbTe}_2\text{O}_9$) zu verteilen sind. Entsprechend den chemischen Zusammensetzungen ergeben sich für $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}$ die Möglichkeiten $\text{M}(1)/\text{M}(2)/\text{M}(3) = \text{a) Te/Nb/Nb, b) Nb/Te/Nb und c) Nb/Nb/Te}$ sowie für $\text{Ba}_{1,5}\text{NbTe}_2\text{O}_9$ d) $\text{Nb/Te/Te, e) Te/Nb/Te und f) Te/Te/Nb}$. Die oben beschriebene Röntgenstrukturanalyse an $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}$ zeigt, daß für diese Substanz nur die Verteilung a) zulässig ist (Gütefaktor in der Raumgruppe $\text{P}2_12_12_1$: $R1 = 0,05$). Für die Formel $\text{Ba}_{1,5}\text{NbTe}_2\text{O}_9$ wurden Strukturfaktorberechnungen für die Metallverteilungen d) - f) mit dem Reflexdatensatz von $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}$ durchgeführt und die Defizite an Ba^{2+} und O^{2-} gleichmäßig verteilt. Allein der höhere Anteil an Tellur verschlechtert bei Modell d) den Gütefaktor auf den Wert $R1 = 0,11$ und für Modell e) auf $R1 = 0,12$. Wird jedoch die Tellurlage von $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}$ mit Niob besetzt, verschlechtert sich der Gütefaktor für Modell f) auf den Wert $R1 = 0,15$. Hieraus wird deutlich, daß bei vorgegebener Kristallstruktur der Verbindung $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{TeO}_{10}$ eine Zusammensetzung $\text{Ba}_{1,5}\text{NbTe}_2\text{O}_9$ nicht realisiert werden kann.

Eigene Versuche zur Synthese von $\text{Ba}_{1,5}\text{NbTe}_2\text{O}_9$ -Einkristallen schlugen fehl, so daß nur das Reflexmuster des mikrokristallinen Materials zur Verfügung steht [5, 6]. Daher wurden in einem weiteren Schritt Diffraktogramme aus dem Datensatz der Einkristallmessung von $\text{Ba}_2\text{NbTe}_2\text{O}_{10}$ simuliert. Es ist festzustellen, daß die berechneten Beugungsdiagramme (Raumgruppe $P2_12_12_1$) von $\text{Ba}_2\text{NbTe}_2\text{O}_{10}$ und $\text{Ba}_{1,5}\text{NbTe}_2\text{O}_9$ (Parameter von $\text{Ba}_2\text{NbTe}_2\text{O}_{10}$) einander außerordentlich ähnlich sind, sofern Modell f) vermieden wird [12]. Das Defizit an Ba^{2+} auf den Barium- und von O^{2-} auf den Sauerstoffpositionen macht sich kaum bemerkbar. Die Reflexintensitäten ändern sich jedoch deutlich, wenn die Tellurlage der $\text{Ba}_2\text{NbTe}_2\text{O}_{10}$ -Struktur mit Niob besetzt wird (Modell f). Generell ist jedoch erkennbar, daß im Bereich zwischen $25^\circ > 2\theta < 30^\circ$ im Reflexmuster von $\text{Ba}_{1,5}\text{NbTe}_2\text{O}_9$ zwei relativ starke Reflexe auftreten, die der hier ermittelten Kristallstruktur unabhängig von der gewählten Bruttoformel nicht zuzuordnen sind. Somit sprechen auch die Röntgenpulverdaten von

$\text{Ba}_{1,5}\text{NbTe}_2\text{O}_9$ für eine von $\text{Ba}_2\text{NbTe}_2\text{O}_{10}$ abweichende Kristallstruktur.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß $\text{Ba}_{1,5}\text{NbTe}_2\text{O}_9$ trotz aller Ähnlichkeit der Gitterkonstanten offenbar nicht im $\text{Ba}_2\text{NbTe}_2\text{O}_{10}$ -Typ kristallisiert. Dies wird verständlich, wenn berücksichtigt wird, daß Te^{4+} , wie an $\text{BaTe}^{4+}\text{Te}^{6+}\text{O}_6$ [13] gezeigt wurde, nicht oktaedrisch koordiniert ist. In diesem Tellurit-Tellurat weist Te^{4+} eine tetragonal pyramidale Koordination auf, die in der $\text{Ba}_2\text{NbTe}_2\text{O}_{10}$ -Struktur nicht realisiert werden kann. Eine von der oktaedrischen Koordination abweichende Sauerstoffumgebung wurde auch am kürzlich beschriebenen Barium-Kupfer-Tellurit-Tellurat $\text{BaCuTe}_2\text{O}_7$ [14] beobachtet. In dieser Substanz ist Te^{4+} einseitig vierfach von O^{2-} koordiniert.

Dank

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

-
[1] F. Archaimbault, J. Choisnet, A. Rulmont, P. Tarte, <i>Mat. Chem. Phys.</i> 30, 245 (1992). [2] B. Darriet, M. Rat, J. Galy, P. Hagenmüller, <i>Mat. Res. Bull.</i> 6, 1305 (1971). [3] S. Garcia-Martin, A. Jerez, C. Pico, M.L. Veiga, J. <i>Mat. Sci. Lett.</i> 2, 1174 (1990). [4] S. Garcia-Martin, M. L. Veiga, A. Jerez, C. Pico, <i>Mat. Res. Bull.</i> 26, 789 (1991). [5] S. Launay, P. Mahé, M. Quarton, <i>Powder Diffraction</i> 4, 31 (1989). [6] S. Launay, P. Mahé, M. Quarton, <i>J. Less-Com. Met.</i> 147, 161 (1989). [7] G. Brauer, <i>Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie</i>, Band 1, S. 436, 3. Auflage, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1975). [8] G. M. Sheldrick, <i>SHELXS-86</i>, Program System for the Solution of Crystal Structures, Göttingen (1986).	[9] G. M. Sheldrick, <i>SHELXL-93</i>, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen (1993). [10] C. K. Johnson, <i>ORTEP</i>, Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustration, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, TN (1965). [11] K.-B. Plötz, Dissertation, Universität Kiel, (1982). [12] B. Wedel, geplante Dissertation Universität Kiel, (1996). [13] M. Kocak, Ch. Platte, M. Trömel, <i>Acta Crystallogr.</i> B35, 1439 (1979). [14] O. Sedello, Hk. Müller-Buschbaum, <i>Z. Naturforsch.</i> 51b, 465 (1996). [15] <i>Psi-Scan Programm</i>, Fa. Stoe & Cie, Darmstadt (1987).