

AgNb₃O₈-II, eine Hochdruckphase mit neuartiger Tunnelstruktur

AgNb₃O₈-II, a High-Pressure Phase with a Novel Tunnel Structure

Klaus-Jürgen Range* und Manfred Wildenauer

Institut für Anorganische Chemie,
Universität Regensburg,
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Z. Naturforsch. **44b**, 499–501 (1989);
eingegangen am 9. Dezember 1988

High-Pressure Modification, Crystal Structure

A quenchable high-pressure phase of AgNb₃O₈ (AgNb₃O₈-II) could be synthesized at 35 kbar, 1100 °C in a modified Belt-type apparatus. The structure (Ibam, $a = 7.343$, $b = 10.415$, $c = 7.007$ Å, $Z = 4$) comprises dodecahedra NbO₈ and distorted pentagonal bipyramids NbO₇ shared in such a way that elongated hexagonal tunnels along [001] are formed. Ag⁺-ions are situated within these tunnels. The shortest O–O distances are 2.247(11) Å (shared edges between NbO₈ dodecahedra). AgNb₃O₈-II is metastable at atmospheric pressure and retransforms to the normal pressure phase AgNb₃O₈-I at 800 °C.

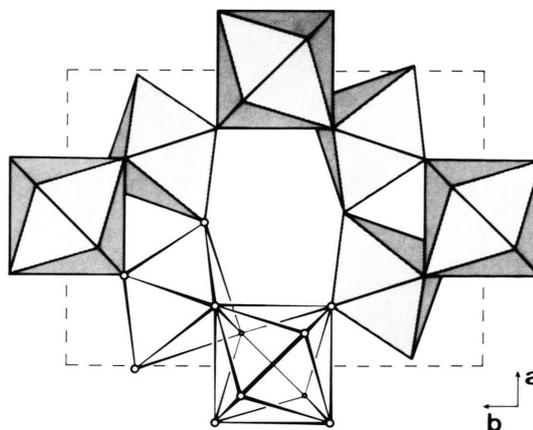


Abb. 1. AgNb₃O₈-II: Projektion der Kristallstruktur auf die a, b -Ebene.

Die kürzlich von uns synthetisierte Hochdruckphase NaNb₃O₈ kristallisiert in einer bisher unbekanntem Tunnelstruktur [1]. NbO₈-Dodekaeder und pentagonale Bipyramiden NbO₇ sind so miteinander verknüpft, daß Kanäle mit langgestrecktem sechseckigem Querschnitt entstehen, in denen die Na⁺-Ionen lokalisiert sind (Abb. 1). Obwohl die Temperaturfaktoren auf eine relativ hohe Beweglichkeit der Na⁺-Ionen in den Kanälen hindeuten, gelang es bisher nicht, sie mittels Ionenaustausch durch andere Kationen, wie K⁺ oder Ag⁺, zu ersetzen. Wir konnten jetzt jedoch eine zu NaNb₃O₈ isotype AgNb₃O₈-Modifikation (AgNb₃O₈-II) durch direkte Hochdruckumwandlung darstellen.

Die Synthese von AgNb₃O₈-II erfolgte durch Hochdruckreaktion in einer modifizierten Belt-Apparatur [2], als Edukt [3] diente die Normaldruckphase AgNb₃O₈-I [4]. Nach 30-minütiger Umsetzung bei 35 kbar, 1100 °C und anschließendem Abschrecken auf Normalbedingungen war die Umwandlung in die Hochdruckphase vollständig. Aus einer mikrokristallinen Matrix konnten vereinzelte Kristallfragmente isoliert werden, die für eine Röntgenstruktur-

analyse geeignet waren. Gandolfi-Aufnahmen bewiesen die Identität von Pulver und Einkristallen [5]. AgNb₃O₈-II ist bei Atmosphärendruck nur metastabil und wandelt sich beim Tempern (1 bar, 800 °C) wieder in die Normaldruckphase um.

Für die Datensammlung am Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius CAD-4, MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator) wurde ein Kristallsplitter mit den Dimensionen 0,06×0,03×0,02 mm verwendet. Es wurden 2518 Reflexe im Bereich $2^\circ \leq \theta \leq 35^\circ$ vermessen (ω - 2θ -scan). Eine empirische Absorptionskorrektur erfolgte über ψ -scans ausgewählter Reflexe. Nach Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe (Raumgruppe Ibam) verblieben 389 Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$, die für die Strukturrechnungen (Schweratommethode mit anschließenden Fourier- und Differenzfourier-Synthesen; Programmsystem SHELX-76 [6]) verwendet wurden.

Eine Freigabe der Besetzungsfaktoren ergab keine nennenswerte Abweichung von der Stöchiometrie AgNb₃O₈. Sie wurden deshalb vor den abschließenden Least-Squares-Verfeinerungen (Ag anisotrop, Nb und O nur isotrop möglich) wieder auf 100% festgesetzt. Die wichtigsten kristallographischen Daten für AgNb₃O₈-II sind in Tab. I, resultierende Atomabstände in Tab. II zusammengefaßt*.

Die Struktur von AgNb₃O₈-II enthält zwei kristallographisch unabhängige Niobatome Nb(1) und

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Klaus-Jürgen Range.

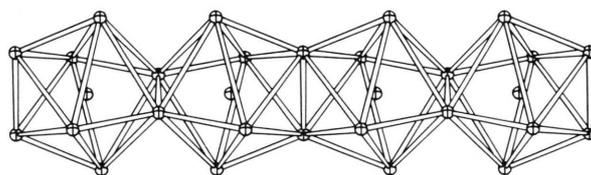
* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse sind beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt. Sie können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53657, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Raumgruppe	Ibam				
Gitterkonstanten [\AA]	$a = 7.343(1)$ $b = 10.415(2)$ $c = 7.007(1)$				
Formeleinheiten/EZ	4				
Dichte (ber.) [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	6,38				
Besetzte Punktlagen					
	x	y	z	B_{eq} bzw. B_{iso} [\AA^2]	
Ag	4a	0	0,25	0,95	
Nb(1)	4b	0	0,5	0,13	
Nb(2)	8j	0,2529(2)	0,26755(6)	0,14	
O(1)	8j	0,9893(11)	0,1714(7)	0,46	
O(2)	8j	0,1138(11)	0,4279(7)	0,31	
O(3)	16k	0,1918(8)	0,3569(5)	0,37	
R	0,041				
R_w	0,034 ($w = 2.005/(\sigma^2(F) + 0.0005 F^2)$)				

Tab. I. Kristallographische Daten für AgNb_3O_8 -II.Tab. II. Ausgewählte Atomabstände [\AA].

Ag–O(1)	2,502(5) (4 \times)
–O(3)	2,732(6) (4 \times)
Nb(1)–O(3)	2,080(6) (4 \times)
–O(2)	2,081(4) (4 \times)
Nb(2)–O(1)	1,849(8)
–O(3)	1,955(6) (2 \times)
–O(2)	1,958(8)
–O(1)	2,179(8)
–O(3)	2,338(6) (2 \times)
O(1)–Nb(2)	1,849(8)
–Nb(2)	2,179(8)
–Ag	2,502(9) (2 \times)
–O(3)	2,735(9) (2 \times)
O(2)–Nb(2)	1,958(8)
–Nb(1)	2,081(4) (2 \times)
–O(2)	2,247(11)
–O(3)	2,296(7) (2 \times)
O(3)–Nb(2)	1,955(6)
–Nb(1)	2,080(6)
–O(2)	2,296(7)
–Nb(2)	2,338(6)
–O(3)	2,483(8)

Nb(2), die unterschiedliche Koordinationspolyeder ausbilden, nämlich Dodekaeder $\text{Nb}(1)\text{O}_8$ und verzerrte pentagonale Bipyramiden $\text{Nb}(2)\text{O}_7$. Ketten von kantenverknüpften $\text{Nb}(1)\text{O}_8$ -Dodekaedern bzw. kantenverknüpften pentagonalen $\text{Nb}(2)\text{O}_7$ -Bipyramiden verlaufen parallel $[001]$, die Verknüpfung der Ketten untereinander erfolgt über gemeinsame Kanten und Ecken. Dadurch werden längs der c -Achse Kanäle mit langgestrecktem sechseckigem Querschnitt gebildet (Abb. 1), in denen sich die Ag^+ -

Abb. 2. Kantenverknüpfte $\text{Nb}(1)\text{O}_8$ -Dodekaeder in der Struktur von AgNb_3O_8 -II. Der O–O-Abstand in den verknüpfenden Kanten beträgt 2,247 \AA .

Ionen befinden. Wie bei der Na-Verbindung deuten die Temperaturfaktoren auf eine relativ hohe Beweglichkeit der Ionen in den Kanälen hin. Bemerkenswert ist die starke Verkürzung zweier jeweils gegenüberliegender Dodekaederkanten (Abb. 2), aus der ein sehr kurzer Sauerstoff–Sauerstoff-Abstand von 2,247(11) \AA resultiert.

Die Hochdruck-Phasenumwandlung von AgNb_3O_8 ist ein weiteres Beispiel für die Tatsache, daß die dichtere Packung in Hochdruckphasen [7] häufig durch eine Erhöhung der Koordinationszahlen erreicht wird. AgNb_3O_8 -I kristallisiert nach Röntgenpulverdaten [8] und Vergleich mit ähnlichen Verbindungen [9] in einer komplizierten Variante der tetragonalen Wolframbronze-Struktur, d. h. einem dreidimensionalen Netzwerk aus eckenverknüpften NbO_6 -Oktaedern. Unter Druck erhöht sich die Koordinationszahl der Niobatome von sechs auf sieben bzw. acht.

Der Fonds der Chemischen Industrie unterstützte diese Arbeit durch eine Forschungsbeihilfe. Herrn Dr. U. Klement danken wir für die Sammlung der Diffraktometerdaten.

- [1] K.-J. Range, M. Wildenauer und A. M. Heyns, *Angew. Chem.* **100**, 973 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 969 (1988).
- [2] K.-J. Range und R. Leeb, *Z. Naturforsch.* **30b**, 889 (1975).
- [3] Ein Eduktgemisch aus Ag_2SO_4 und Nb_2O_5 lieferte nach der Druckreaktion nur Spuren von AgNb_3O_8 -II.
- [4] H. Brusset, H. Gillier-Pandrand und J. P. Belle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 2276.
- [5] Auf die Wiedergabe von d-Wert-Tabellen haben wir aus Platzgründen verzichtet. Sie sind bei JCPDS hinterlegt und können auch bei den Autoren (K.-J. Range) angefordert werden.
- [6] G. M. Sheldrick, SHELX-76. A program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England (1976).
- [7] Bezogen auf die Normaldruckphase [4] ist $\Delta V/V_0 = -0,094$.
- [8] Eine Guinier-Aufnahme von AgNb_3O_8 -I läßt sich orthorhombisch mit den Gitterkonstanten $a = 12,456(3) \text{ \AA}$, $b = 36,957(8) \text{ \AA}$, $c = 3,9349(7) \text{ \AA}$ indizieren.
- [9] Auch die von Andersson [10] und Bouillaud [11] dargestellte Normaldruckphase NaNb_3O_8 kristallisiert bei ähnlichen Gitterdimensionen wie AgNb_3O_8 -I in der orthorhombisch verzerrten Variante der tetragonalen Wolframbronze-Struktur. Nach Craig *et al.* [12] ist die Zusammensetzung allerdings $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$.
- [10] S. Anderson, *Acta Chem. Scand.* **21**, 1777 (1967).
- [11] Y. Bouillaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 112.
- [12] D. C. Craig und N. C. Stephenson, *J. Solid State Chem.* **3**, 89 (1971).