

Ein Titan-Tantaloxid mit Ti^{II}: Ti_{0,33}Ta_{0,67}O₂ (TiTa₂O₆)

A Titanium Tantalum Oxide of Ti^{II}: Ti_{0,33}Ta_{0,67}O₂ (TiTa₂O₆)

E. Peters, Hk. Müller-Buschbaum*

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

Z. Naturforsch. **50b**, 1167–1170 (1995); eingegangen am 16. Januar 1995

Titanium, Tantalum, Oxide, Crystal Structure

Black single crystals of Ti_{0,33}Ta_{0,67}O₂ have been prepared by CO₂-LASER techniques heating a mixture of TiO and Ta₂O₅ to T > 2000 °C. The titanium tantalum oxide crystallizes with tetragonal symmetry, space group D_{4h}¹⁴-P4₂/mmn, lattice constants a = 4.7344(6) Å, c = 3.0504(2) Å, Z = 2. Ti_{0,33}Ta_{0,67}O₂ represents the compound TiTa₂O₆ with rutile structure because of the statistical distribution of Ti²⁺ and Ta⁵⁺. The composition of rutile-type compounds is discussed in more general terms.

Einleitung

Niobate und Tantalate zweiwertiger Übergangsmetalle und von Magnesium und Calcium der Summenformel AM₂O₆ bilden verschiedene Strukturtypen aus. Genannt seien die Columbite (Mn/Fe)(Nb/Ta)₂O₆ [1], MgNb₂O₆ [2, 3, 5], MnNb₂O₆ [2, 4, 6], FeNb₂O₆ [2, 3, 7–9], CoNb₂O₆ [2, 4, 10, 11], C–NiNb₂O₆ [2–4, 12, 13], ZnNb₂O₆ [2, 4, 5, 14, 15], CaNb₂O₆ [16], CuNb₂O₆ [17, 18], CdNb₂O₆ [19], MnTa₂O₆ [2, 4, 6], ZnTa₂O₆ [2] und CdTa₂O₆ [20]. Zur gleichen Bruttoformel gehört auch der tri-α-PbO₂-Typ, der von ZnTa₂O₆ [15], FeNb₂O₆ [21] und Zn(Nb_{0,58}Ta_{0,42})₂O₆ [22] gebildet wird, während zum Beispiel die Minerale Tapiolith (FeTa₂O₆) [25, 26] und Mossit (Fe(Nb/Ta)₂O₆) [25] sowie die synthetischen Verbindungen MgTa₂O₆ [2, 27, 28], FeTa₂O₆ [2, 7, 27, 29–32], CoTa₂O₆ [2, 10, 11, 23, 27, 29, 30, 33], NiTa₂O₆ [2, 23, 27, 29, 30, 34], VTa₂O₆ [30, 35], CrTa₂O₆ [30, 36, 37] und Cr_{0,761}Ta_{2,095}O₆ [38] den Trirutil-Typ ausbilden. Oxide der Zusammensetzung AM₂O₆ kristallisieren jedoch selten im Rutil-Typ, wie er für R–NiNb₂O₆ [4, 12, 13, 23], CoNb₂O₆ [10, 24] und FeNb₂O₆ [7] beobachtet wurde.

Von Interesse ist die Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen, wie V²⁺, Cr²⁺ und Ti²⁺, durch Einbau in Kristallgitter von Verbindungen der Formel AM₂O₆. Wie die Literaturübersicht zeigt,

ist dies bisher nur für die beiden erstgenannten Elemente gelungen.

Die CO₂-LASER-Technik [39–41] führte soeben zur gesuchten Substanz R(util)-TiTa₂O₆, über die der folgende Beitrag berichtet.

Darstellung und Untersuchung von Ti_{0,33}Ta_{0,67}O₂-Einkristallen

Zur Darstellung von Ti_{0,33}Ta_{0,67}O₂-Einkristallen wurden Ta₂O₅ (Fluka, 99,9%) und TiO (Johnson Matthey, 99,9%) im Molverhältnis 1:1 vermenget und zu Tabletten von etwa 10 mm Durchmesser und 7 mm Höhe verpreßt. Das Gemenge der Oxide wurde auf einer ZrO₂-Unterlage unter Argon-Atmosphäre innerhalb weniger Minuten mit CO₂-LASER-Energie bis auf >2000 °C (pyrometrisch bestimmte Oberflächentemperatur) erhitzt. Durch Abschalten der Energiezufuhr wurde das Präparat rasch abgeschreckt, und aus dem erschmolzenen Bereich wurden stäbchenförmige schwarze Einkristalle von bis zu 0,5 mm Länge abgetrennt. Die analytische Untersuchung erfolgte zunächst halbquantitativ mit energiedispersiver Meßtechnik (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000). Im Verlauf der Strukturuntersuchung stellte sich heraus, daß quantitative Untersuchungen an den vermessenen Einkristallen unumgänglich sind. Diese wurden mit der wellenlängendispersiven Technik (Cameca, Camebax microbeam) durchgeführt und ergaben ein Verhältnis Ti:Ta = 11,87(70):21,97(40). Hieraus berechnet sich unter der Annahme vollständig

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

besetzter Sauerstoffpositionen eine Bruttoformel Ti_{1,05}Ta_{1,95}O₆. Der Titananteil zeigt formal die Oxidationsstufe Ti^{2,15+}, was mit einem geringen Gehalt an Ti³⁺ (Ti_{0,97}²⁺Ti_{0,08}³⁺Ta_{1,95}O₆) zu erklären ist. Auf die Rutilzusammensetzung normiert ergibt sich Ti_{0,32}²⁺Ti_{0,03}³⁺Ta_{0,65}O₂. Diese Bruttoformel wurde im Rahmen der Fehlergrenzen zur Zusammensetzung Ti_{0,33}Ta_{0,67}O₂ vereinfacht und der geringe Anteil an Ti³⁺ vernachlässigt.

Mit Weißenberg- und Precessionaufnahmen sowie Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die in Tab. I zusammen mit den Meßbedingungen aufgeführten kristallographischen Daten ermittelt. Es wurden keine Überstrukturreflexe beobachtet, die etwa auf einen Trirutil hindeuten würden. Mit dem Programm SHELXL-93 [42] wurden die Parameter verfeinert. Die abschließenden Werte gibt Tab. II wieder. Die Freigabe der Besetzungsfaktoren von Titan und Tantal auf der statistisch besetzten Punktlage führte ebenfalls auf ein Ver-

Tab. I. Kristallographische Daten und Meßparameter für Ti_{0,33}Ta_{0,67}O₂, mit Standardabweichungen in Klammern.

Kristallsystem	tetragonal
Auslöschungsbedingungen	<i>hkl</i> : keine <i>h0l</i> : $h + l = 2n$ <i>h00</i> : $h = 2n$ <i>00l</i> : $l = 2n$
Raumgruppe	D _{4h} ¹⁴ -P4 ₂ /mmn
Gitterkonstanten [Å]	$a = 4,7344(6)$ $c = 3,0504(2)$ 68,373(13)
Zellvolumen [Å ³]	
Formeleinheiten/ Elementarzelle	$Z = 2$
Diffraktometer	4-Kreis, Turbo-CAD 4
Strahlung/ Monochromator	MoK α /Graphit
Meßmodus	$\Omega/2\theta$ background-peak-background
Meßzeit/Reflex Korrekturen	max 90 s Untergrund, Polarisations-, Lorentzfaktor, Absorptionskorrektur: MoLEN [54] 12,18–69,72
2θ -Bereich [°]	
Anzahl vermessener Reflexe	171
Symmetrieunabhängige Reflexe	97 [$R(\text{int}) = 0,0299$]
Parameter	9
Goodness-of-fit für F ²	1,250
Extinktionskoeffizient	0,25(2)
Gütefaktoren R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,024$; $wR2 = 0,067$
Gütefaktoren R (alle Reflexe)	$R1 = 0,030$; $wR2 = 0,076$

Tab. II. Lageparameter und Äquivalenz-Temperaturfaktoren* [Å²] für Ti_{0,33}Ta_{0,67}O₂ mit Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Ti/Ta	2a	0,0	0,0	0,0	0,013(1)
O	4f	0,2978(7)	0,2978(7)	0,0	0,011(1)

$$* U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* \tilde{a}_i \tilde{a}_j.$$

Tab. III. Interatomare Abstände [Å] für Ti_{0,33}Ta_{0,67}O₂ mit Standardabweichungen in Klammern.

Ti/Ta-O	1,994(5) (2 \times)	O-O	2,708(10)
	2,039(3) (4 \times)		2,852(1) (8 \times)
			3,050(1) (2 \times)

hältnis Ti:Ta = 1:2. Tab. III zeigt die wichtigsten interatomaren Abstände.

Alle Rechnungen wurden mit den Rechenanlagen IBM RS/6000 des Instituts für anorganische Chemie und VAX 8550 bzw. VAX 6000-410 der Universität Kiel durchgeführt*.

Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß Ti_{0,33}Ta_{0,67}O₂ im Rutil-Typ kristallisiert. Es ist nur eine Metallage vorhanden, die statistisch mit Titan und Tantal besetzt ist. Im Rutil sind die Metallionen oktaedrisch durch Sauerstoff koordiniert. Entlang [001] sind die Oktaeder über Kanten zu Ketten verknüpft. Der dreidimensionale Verband erfolgt durch Eckenverknüpfung der $\frac{1}{2}$ [Ti/TaO₄]-Ketten. Die weitere Kenntnis der Rutil-Struktur darf hier vorausgesetzt werden.

In vorliegender Substanz Ti_{0,33}Ta_{0,67}O₂ bestätigt sich die früher an R-NiNb₂O₆ [13] gemachte Beobachtung, daß bei hohen Temperaturen unmittelbar nach der Ausbildung der Kristalle ein hohes Maß an Unordnung vorliegt. Rasches Durchlaufen der Rekristallisationsphase durch Abschrecken hochohitzter Präparate friert den Unordnungszustand ein, so daß selbst chemisch unterschiedliche Elemente wie zum Beispiel Ni²⁺ und Nb⁵⁺ oder

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 401505 angefordert werden.

hier Ti²⁺ und Ta⁵⁺ Gitterpositionen gemeinsam besetzen. Wechselt die Valenz des zweiwertigen Ions in Richtung A³⁺, so entstehen Verbindungen der Bruttozusammensetzung AMO₄, die ebenfalls im Rutil-Typ kristallisieren können, wie zum Beispiel für M = Sb und A = Al, Cr, Fe, Rh und Ga [2]; In, Sc [43]; Nb und A = Cr [2, 46, 53], Fe [2, 46, 49], Rh [2, 46], Ti [46, 52, 53], V [46, 52]; Ta und A = Al [44, 45], Cr [2, 46, 47, 51, 53], Ga [45, 50], Fe [2, 46–49, 51], Rh [2,46], Ti [46, 47, 51–53], V [46–48, 51, 52]. In TiTaO₄ ist Titan wegen der stabilen Valenz des Tantals als dreiwertig anzusehen. Die Gegenüberstellung der Rutil-R-AM₂O₆ und AMO₄ zeigt, daß die Oxidationsstufe des Elements A für die Bildung der Rutil-Struktur von untergeordneter Bedeutung ist. Da Substanzen der Zusammensetzung AM₂O₆ auch im Columbit-, Brannerit-, tri- α -PbO₂- und Trirutil-Typ kristallisieren können und solche der Formel AMO₄ als AlNbO₄-, Wolframit- und α -PbO₂-Typ bekannt sind, ist die Ausbildung der Rutil-

Struktur für beide Bruttozusammensetzungen ausschließlich eine Funktion der Entropie. Somit ist es für die Beschreibung von TiTa₂O₆ im Rutil-Typ unerheblich, daß die analytisch ermittelte Zusammensetzung Ti_{0,32}²⁺Ti_{0,03}³⁺Ta_{0,65}O₂ hier zu Ti_{0,33}Ta_{0,67}O₂ vereinfacht wurde. Es ist auch unerheblich, ob die Sauerstoffteilstruktur voll oder geringfügig unterbesetzt ist, da solche Schwankungen ausschließlich vom Verhältnis Ti²⁺:Ti³⁺ bestimmt werden und diese auf die entropiegestützte Rutil-Struktur keinen Einfluß haben.

Dank

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

Herrn Dr. D. Ackermann, Mineralogisch-Petrographisches Institut der Christian-Albrechts-Universität, danken wir vielmals für die quantitative Bestimmung von Titan und Tantal mit der Mikrosonde.

-
- [1] J. H. Sturdivant, Z. Kristallogr. **75**, 88 (1930).
 [2] K. Brandt, Ark. Kemi Mineral. Geol. **17A**, Nr. 15 (1943).
 [3] H. J. Goldschmidt, Metallurgia **62**, 211 (1960).
 [4] H. Weitzel, Z. Kristallogr. **144**, 238 (1976).
 [5] M. Greenblatt, B. M. Wanklyn, B. J. Garrard, J. Cryst. Growth **58**, 463 (1982).
 [6] P. Quensel, Geol. Fören. Stockholm Förh. **67**, 15 (1945).
 [7] H. Schröcke, Neues Jahrb. Mineral. Abh. **106**, 1 (1966).
 [8] A. C. Turnock, Canad. Miner. **8**, 461 (1966).
 [9] P. Bordet, A. MacHale, A. Santoro, R. S. Roth, J. Solid State Chem. **64**, 30 (1986).
 [10] E. J. Felten, P. G. Sprang, S. Rosen, J. Am. Ceram. Soc. **49**, 273 (1966).
 [11] B. Jasper-Tönnies, Dissertation Kiel (1984).
 [12] A. Burdese, M. Lucco-Borlera, P. Rolando, Atti. Accad. Sci. Torino, Classe Sci. Fis., Mat. Nat. **99**, 565 (1964).
 [13] R. Wichmann, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **503**, 101 (1983).
 [14] H. Brusset, R. Mahé, U. Aung Kyi, Mater. Res. Bull. **7**, 1061 (1972).
 [15] M. Waburg, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **508**, 55 (1984).
 [16] J. P. Cummings, S. H. Simonsen, Am. Mineral. **55**, 90 (1970).
 [17] E. J. Felten, J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 1168 (1967).
 [18] B. Kratzheller, R. Gruehn, J. Alloys Comp. **183**, 75 (1992).
 [19] R. S. Roth, J. Am. Ceram. Soc. **44**, 49 (1961).
 [20] H. Kasper, Monatsh. Chem. **98**, 2104 (1967).
 [21] H. Weitzel, H. Schröcke, Neues Jahrb. Mineral. Abh. **119**, 285 (1973).
 [22] M. Waburg, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **542**, 31 (1986).
 [23] E. J. Felten, Mater. Res. Bull. **2**, 13 (1967).
 [24] U. Lehmann, Hk. Müller-Buschbaum, Monatsh. Chem. **111**, 1225 (1980).
 [25] V. M. Goldschmidt, Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, Mat.-Nat. Kl. (1926), Band 1.
 [26] O. v. Heidenstam, Arkiv Kemi **28**, 375 (1968).
 [27] A. Byström, B. Hök, B. Mason, Ark. Kemi Mineral. Geol. **15B**, Nr.4 (1941).
 [28] G. Halle, Hk. Müller-Buschbaum, J. Less-Comm. Met. **142**, 263 (1988).
 [29] M. Takano, T. Takada, Mater. Res. Bull. **5**, 449 (1970).
 [30] J. C. Bernier, C.R. Acad. Sci. **C273**, 1166 (1971).
 [31] H. Weitzel, S. Klein, Acta Crystallogr. **A30**, 380 (1974).
 [32] S. M. Eicher, J. E. Greedan, K. J. Lushington, J. Solid State Chem. **62**, 220 (1986).
 [33] J. N. Reimers, J. E. Greedan, C. V. Stager, R. Kremer, J. Solid State Chem. **83**, 20 (1989).

- [34] R. Wichmann, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **536**, 15 (1986).
- [35] J. C. Bernier, P. Poix, *Ann. Chim. Série 14*, **3**, 119 (1968).
- [36] P. Massard, J. C. Bernier, A. Michel, *Ann. Chim. Série 14*, **6**, 41 (1971).
- [37] P. Massard, J. C. Bernier, A. Michel, *J. Solid. State Chem.* **4**, 269 (1972).
- [38] E. Peters, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **50b**, 712 (1995).
- [39] H. Pausch, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **34b**, 371 (1979).
- [40] H. Pausch, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **34b**, 375 (1979).
- [41] S. Möhr, Hk. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.* **107**, 691 (1995).
- [42] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen (1993).
- [43] G. Bayer, *Z. Kristallogr.* **118**, 158 (1963).
- [44] B. Jasper-Tönnies, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **504**, 113 (1983).
- [45] C. D. Whiston, A. J. Smith, *Acta Crystallogr.* **B34**, 1454 (1978).
- [46] C. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **318**, 89 (1962).
- [47] D. N. Astrov, N. A. Kryukova, R. B. Zorin, V. A. Makarov, R. P. Ozerov, F. A. Rozhdestvenskii, V. P. Smirnov, A. M. Turchaninov, N. V. Fadeeva, *Soviet Phys.- Crystallogr.* **17**, 1017 (1972).
- [48] G. Pourroy, P. Poix, S. Marin, *J. Solid State Chem.* **81**, 112 (1989).
- [49] G. Pourroy, E. Lutanie, P. Poix, *J. Solid State Chem.* **86**, 41 (1990).
- [50] R. Roy, *J. Am. Chem. Soc.* **37**, 581 (1954).
- [51] A. U. Ospanov, G. G. Kasimov, E. G. Vovkotrub, E. I. Krylov, *Zh. Neorg. Khim.* **20**, 1125 (1975).
- [52] B. O. Marinder, A. Magneli, *Acta Chem. Scand.* **12**, 1345 (1958).
- [53] A. Petersen, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **609**, 51 (1992).
- [54] MolEN, An interactive structure solution procedure, Enraf-Nonius, Delft, Netherlands (1990).