

ZUR DARSTELLUNG UND STRUKTUR NEUER VERBINDUNGEN $\text{Ln}_3\text{MO}_5\text{XCl}_3$ ($\text{Ln} \equiv \text{La, Ce, Pr, Nd, Th}$; $\text{M} \equiv \text{Ta, Nb}$; $\text{X} \equiv \text{O, OH, F}$)*

U. SCHAFFRATH und R. GRUEHN

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Giessen,
 Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Giessen (B.R.D.)*

(Eingegangen am 24. Juni, 1987)

Zusammenfassung

$\text{La}_2\text{ThTaO}_6\text{Cl}_3$ als Vertreter der Verbindungsklasse $\text{Ln}_3\text{MO}_5\text{XCl}_3$ mit $\text{Ln} \equiv \text{La - Nd, Th}$; $\text{X} \equiv \text{O, OH, F}$ sowie $\text{M} \equiv \text{Ta, Nb}$ kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/m$ mit den Gitterkonstanten $a = 9,3744(6)$ Å, $c = 5,4477(5)$ Å. Die Verfeinerung führte zu $R = 2,51\%$; $R_w = 2,17\%$. Pulverförmige Präparate von $\text{La}_2\text{ThTaO}_6\text{Cl}_3$ wurden durch Umsetzung von ThO_2 , LaTaO_4 und LaCl_3 erhalten, während Einkristalle durch chemischen Transport mit Chlor ($1080 \rightarrow 940$ °C) gewonnen wurden. Die Struktur enthält TaO_6 Polyeder mit einer für Ta ungewöhnlichen trigonal-prismatischen Koordination. La und Th sind auf der gemeinsamen 6(h)-Lage statistisch verteilt; sie haben die Koordinationszahl $\text{CN} = 10$. Die Strukturverfeinerung an $\text{Ce}_3\text{TaO}_6\text{Cl}_3$ führte zu den Gitterkonstanten $a = 9,317(4)$ Å, $c = 5,356(3)$ Å und $R = 3,47\%$; $R_w = 2,37\%$. Die Auswertung der Pulveraufnahmen ist ebenfalls wiedergegeben.

Summary

$\text{La}_2\text{ThTaO}_6\text{Cl}_3$, a representative of a group of isostructural $\text{Ln}_3\text{MO}_5\text{XCl}_3$ -type compounds with $\text{Ln} \equiv \text{La - Nd, Th}$, $\text{X} \equiv \text{O, OH, F}$ and $\text{M} \equiv \text{Ta, Nb}$, crystallizes in the hexagonal space group $P6_3/m$ with $a = 9.3744(6)$ Å and $c = 5.4477(5)$ Å. The structure was refined to give $R = 2.51\%$ and $R_w = 2.17\%$. The compound was prepared by the interaction of ThO_2 , LaTaO_4 and LaCl_3 . Single crystals were obtained by chemical transport reactions ($1080 \rightarrow 940$ °C) using chlorine as the transport agent. The structure consists of TaO_6 polyhedra with an unusual trigonally prismatic environment for the Ta. La and Th are randomly distributed over the 6(h) sites with a coordination number $\text{CN} = 10$. A structure refinement for the isostructural $\text{Ce}_3\text{TaO}_6\text{Cl}_3$ led to $a = 9.317(4)$ Å, $c = 5.356(3)$ Å, $R = 3.47\%$ and $R_w = 2.73\%$. X-ray powder diffraction data are also reported.

*Professor Harald Schäfer zum 75. Geburtstag gewidmet.

1. Einleitung

Während die meisten Oxidhalogenide der Seltenen Erden in Struktur und Eigenschaften wohl charakterisiert sind, wurden bisher nur wenige quaternäre Verbindungen $\text{Ln}_x\text{M}_y\text{X}_m\text{Cl}_y$ ($\text{Ln} \equiv \text{La-Gd}$; $\text{M} \equiv \text{Nb, W}$; $\text{X} \equiv \text{O}$) dargestellt und untersucht. Brixner et al. fanden $\text{La}_3\text{WO}_6\text{Cl}_3$ [1], LaWO_4Cl [2], $\text{LaNb}_2\text{O}_6\text{Cl}$ [3] und $\text{Pr}_3\text{NbO}_4\text{Cl}_6$ [4]. Über die ersten Oxochlorotantalate ($\text{M} \equiv \text{Ta}$; $\text{X} \equiv \text{O, OH, F}$) berichteten Schaffrath und Gruehn [5]; anstelle des chemischen Transports eines La-reichen ternären Oxids ($\text{La}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5 > 1$) wurde die Abscheidung von Oxochlorotantalaten in der weniger heissen Zone bei T_1 beobachtet.

So entstand bei Transportexperimenten mit La_3TaO_7 als Startkörper bei T_2 , Chlor als Transportmittel und unter Beteiligung von Wasser (aus der Wand der Quarzglasampulle [6] oder besonders zugesetzt) Guinier-reines $\text{La}_3\text{TaO}_5(\text{OH})\text{Cl}_3$ bei T_1 [5]. Wie die röntgenographische Strukturuntersuchung an Einkristallen zeigt, kristallisiert diese Verbindung hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/m$ mit den Gitterkonstanten $a = 9,502(1)$ Å und $c = 5,474(1)$ Å [5].

Bemerkenswert ist das Koordinationspolyeder um Tantal, ein regelmässiges trigonales Prisma mit sechs identischen Ta—O—Abständen. Die Cl^- -Anionen bilden Cl_6 -Oktaeder an den Ecken der hexagonalen Zelle. Über Flächen sind die Cl_6 -Oktaeder in der c -Richtung zu Strängen miteinander verbunden, wie man es auch in der einfacheren Struktur des entsprechenden binären Halogenids LaCl_3 (UCl_3 -Typ) findet. Die Bildung der Tantalverbindung $\text{Ln}_3\text{MX}_6\text{Cl}_3$ ($\text{Ln} \equiv \text{La}$, $\text{M} \equiv \text{Ta}^{5+}$) ist möglich, weil X^{2-} (O^{2-}) hier teilweise durch X^{1-} (OH^-) ersetzt werden kann. Dadurch wird verständlich, dass unter den Bedingungen des chemischen Transports ternärer Oxide (La_3TaO_7) mit Cl_2 bevorzugt die kompliziert zusammengesetzte Verbindung $\text{La}_3\text{TaO}_5(\text{OH})\text{Cl}_3$ auftritt. Am vorliegenden Verbindungstyp liess sich auch ein partieller Austausch von Ln^{3+} durch Ln^{4+} (Ce^{4+} ; auch Th^{4+}) oder von O^{2-} durch F^- vornehmen, so dass unterschiedliche, jedoch isostrukturelle Verbindungen entstehen, über die hier berichtet wird.

2. Präparation

2.1. Darstellung von $\text{Ln}_3(\text{Ta, Nb})\text{O}_5\text{XCl}_3$ ($\text{Ln} \equiv \text{La, Pr, Nd}$; $\text{X} \equiv \text{OH, F}$)

Zur Darstellung der Tantalverbindungen mit $\text{X} \equiv \text{OH}$ wurden Gemenge (6:1) des jeweils erforderlichen Oxidchlorides LnOCl mit Ta_2O_5 (puriss. 99,9%, Fluka) unter Zusatz von geringen Mengen H_2O (thermische Zersetzung von $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Einkondensieren) in geschlossenen Quarzglasampullen ($d = 18$ mm, $l = 100$ mm) erhitzt (Röhrenofen; $T = 1000$ °C; 10 d). Die Umsetzung entspricht der Reaktionsgleichung



und führt zu einphasigen Präparaten.

Die Oxidchloride der Seltenerdmetalle erhielten wir durch mehrstündiges Erhitzen der Trichloridhydrate (puriss.p.a. 99,99% Fluka) auf etwa 650 °C an Luft; BaCl₂·2H₂O wurde vor der thermischen Zersetzung für kurze Zeit vorgetrocknet (80 °C). Wurde H₂O nicht besonders zugesetzt sowie die verwendeten Quarzglasrohre an der laufenden Pumpe (900 °C; 4 h; 5 × 10⁻³ Torr) ausgeheizt, so waren die Ausbeuten deutlich schlechter. Die Präparate enthielten in diesem Fall noch erkennbare Anteile von LnOCl und LnTaO₄. Phasenreines feinkristallines Ln₃TaO₅(OH)Cl₃ liess sich bei Zusatz von Cl₂ als Mineralisator erhalten, wobei LnOCl, Ta₂O₅ und H₂O in stöchiometrischen Mengen vorgegeben und Cl₂ (0,5 mmol) durch thermischen Abbau von PtCl₂ erzeugt wurde. Die Präparate von La₃TaO₅(OH)Cl₃ sind farblos, Pr₃TaO₅(OH)Cl₃ besitzt eine grüne und Nd₃TaO₅(OH)Cl₃ eine hellviolette Farbe. Zur Überprüfung der Phasenverhältnisse und zur Identifizierung der dargestellten Verbindungen dienten Guinieraufnahmen (CuKα₁-Strahlung, Quarzmonochromator, 360 mm Kameraumfang); die so erhaltenen Gitterkonstanten bringt Tabelle 1.

Eine mit La₃TaO₅(OH)Cl₃ isotype, farblose Verbindung La₃TaO₅FCl₃ konnte durch Erhitzung (*T* = 1100 °C; 14 d) der Gemenge (3:1) von LaOCl/TaO₂F in zugeschweissten Pt-Ampullen (*d* = 6 mm; *l* = 30 mm) dargestellt werden. TaO₂F wurde durch Auflösen von Tantalspänen (pulum 99,7%, Fluka) in heisser 48% iger Flußsäure, anschliessendes Einengen bis zur Trockene und dreistündiges Erhitzen auf 260 °C "Guinier-rein" erhalten.

Die Synthese der isostrukturellen, ebenfalls farblosen Niobverbindung La₃NbO₅(OH)Cl₃ gelang [7] unter den oben genannten Bedingungen (H₂O-Zusatz; 0,5 mmol Cl₂ als Mineralisator), jedoch genügte eine Reaktionstemperatur von 900 °C (3 d).

2.2. Darstellung von Ln₂³⁺Ln⁴⁺TaO₆Cl₃ (La³⁺ ≡ La, Ce; Ln⁴⁺ ≡ Ce, Th)

Eine partielle Substitution von O²⁻ durch einfach negative Anionen (OH⁻, F⁻) ist "unnötig", wenn z.B. anstelle von Ta⁵⁺ (Nb⁵⁺) ein Kation

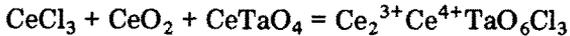
TABELLE 1

Ln₃MO₅XCl₃ (Ln ≡ La, Ce, Pr, Nd, Th; M ≡ Nb, Ta; X ≡ O, OH, F): Vergleich der Gitterkonstanten

Verbindung	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\frac{c}{a}$	<i>V</i> (Å ³)
La ₃ TaO ₅ (OH)Cl ₃ [5]	9,502(1)	5,474(1)	0,576	428,0(2)
La ₃ TaO ₅ FCl ₃ [5]	9,474(2)	5,481(2)	0,579	426,1(2)
Ce ₂ CeTaO ₆ Cl ₃	9,317(4)	5,356(3)	0,575	402,6(4)
La ₂ ThTaO ₆ Cl ₃	9,3744(6)	5,4477(5)	0,581	414,60(7)
Pr ₃ TaO ₅ (OH)Cl ₃ [17]	9,385(4)	5,407(4)	0,576	412,4(5)
Nd ₃ TaO ₅ (OH)Cl ₃	9,334(3)	5,375(3)	0,576	405,5(3)
La ₃ NbO ₅ (OH)Cl ₃ [7]	9,516(3)	5,462(3)	0,574	428,4(4)

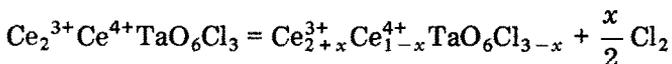
höherer Ladung (M^{6+}) wie in $\text{Ln}_3\text{WO}_6\text{Cl}_3$ ($\text{Ln} \equiv \text{La-Gd}$) [1] vorliegt. Eine andere Möglichkeit bietet der Ersatz von einem Drittel der Ln^{3+} -Ionen durch Ce^{4+} oder Th^{4+} , wie die Existenz der neuen Verbindungen $\text{Ce}_2^{3+}\text{Ce}^{4+}\text{TaO}_6\text{Cl}_3$ (a) und $\text{La}_2\text{ThTaO}_6\text{Cl}_3$ (b) zeigt.

(a) Die Darstellung von $\text{Ce}_3\text{TaO}_6\text{Cl}_3$ gelingt durch Umsetzung eines Gemenges $\text{CeCl}_3/\text{CeO}_2/\text{CeTaO}_4$ (1:1:1) in einer zugeschmolzenen Quarzglasampulle ($d = 18$ mm, $l = 100$ mm; $T = 900$ °C; 10 d) bei hinreichendem Chlordruck ($P(\text{Cl}_2; 20$ °C) = 1 atm) entsprechend der Reaktionsgleichung:



Es wurde von einem innig verriebenen (Achatreibschale) Gemenge 1:1:1 von $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CeO_2 (puriss. 99.9%, Fluka) und CeTaO_4 (monoklin) ausgegangen, das nach dem Einfüllen in die Quarzglasampulle zunächst im Vakuum ($P = 5 \times 10^{-3}$ Torr) langsam (mit 1 °C min^{-1}) auf 250 °C aufgeheizt wurde, um $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zu entwässern. Zur Darstellung von CeTaO_4 wurden Gemenge $\text{CeO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5 = 2:1$ zunächst an der Luft erhitzt (1500 °C, 3 d). Das hierbei erhaltene grauschwarze Produkt (CeTaO_{4+x} [8]) wurde im Wasserstoffstrom (950 °C, 12 h) zum gelben CeTaO_4 reduziert.

$\text{Ce}_3\text{TaO}_6\text{Cl}_3$ wurde in kristalliner Form mit tiefschwarzer Farbe erhalten; zu feinem Pulver zerrieben erscheint es grün. Bei der Darstellung muss der Zusatz von Cl_2 ausreichen, um eine thermische Zersetzung gemäss



zu vermeiden. Wurde phasenreines schwarzgrünes $\text{Ce}_3\text{TaO}_6\text{Cl}_3$ (hex.) in evakuierten Quarzglasampullen erhitzt, so führte eine bei 900 °C beginnende Abspaltung von Chlor zu gelbgrünen Produkten mit einem neuen, sehr reflexreichen Guinierdiagramm und einer beobachtbaren Phasenbreite (geringe Verschiebungen der Reflexe).

(b) $\text{La}_2\text{ThTaO}_6\text{Cl}_3$ wurde in analoger Weise dargestellt. Stöchiometrische Mengen der Ausgangsstoffe $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ThO_2 (99.99%, Johnson-Matthey) und LaTaO_4 (aus $\text{LaOCl}/\text{Ta}_2\text{O}_5 = 2:1$; 1500 °C, 4 d an Luft) wurden innigst verrieben. Um einer Reaktion von ThO_2 mit der Ampullenwand (Quarzglas) vorzubeugen, wurde das Gemenge der Ausgangsstoffe in ein halbseitig verschlossenes Pt-Röhrchen gefüllt. $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wurde in der unter (a) beschriebenen Weise langsam im Vakuum entwässert. Die Umsetzung erfolgte nach dem Evakuieren der Quarzglasampulle ($d = 15$ mm, $l = 50$ mm) durch isothermes Erhitzen ($T = 1000$ °C, 10 d). Wir erhielten $\text{La}_2\text{ThTaO}_6\text{Cl}_3$ als farbloses, mikrokristallines Produkt. Die Gitterkonstanten von $\text{Ce}_3\text{TaO}_6\text{Cl}_3$ und $\text{La}_2\text{ThTaO}_6\text{Cl}_3$ sind in Tabelle 1 angegeben.

3. Chemische Transportexperimente

3.1. $\text{La}_3\text{TaO}_5(\text{OH})\text{Cl}_3$

Zur Gewinnung von Einkristallen dieser Verbindung wurden Experimente im Temperaturgefälle ($T_2 > T_1$) durchgeführt. Als Ausgangsboden-

körper im Quellenraum (bei T_2) der verwendeten Quarzglasampullen ($d = 19$ mm, $l = 110$ mm) dienten nahezu phasenreine Präparate von La_3TaO_7 (orh.). Das Ausgangsmaterial wurde durch Tempern ($T = 1500$ °C, 4 d; an der Luft) von Gemengen $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$ (3:1) gewonnen; ausser La_3TaO_7 enthielten die Präparate noch geringe Mengen an unumgesetztem La_2O_3 und LaTaO_4 .

Die nach dem Einfüllen des Transportmittels Chlor (1 atm, 20 °C) zugeschmolzenen Ampullen wurden im Temperaturgradienten ($T_2 = 1100$ °C, $T_1 = 1000$ °C) erhitzt (10 d). Unter Beteiligung von Chlor und dem vom Ampullenmaterial (SiO_2) abgegebenen Wasser [6] hatte sich während des Versuchs $\text{La}_3\text{TaO}_5(\text{OH})\text{Cl}_3$ in farblosen klaren Einkristallen ($0,5 \times 0,7$ mm) in der Senke (bei T_1) abgeschieden (Abb. 1a.). Die Ausbeute an transportierter Substanz war mit 40 mg gering. Hervorzuheben ist, dass die ternäre Phase La_3TaO_7 in keinem Fall transportiert, aber mit Chlor vollständig umgesetzt wurde; der Rückstand bei T_2 enthielt neben $\text{La}_3\text{TaO}_5(\text{OH})\text{Cl}_3$ noch LaTaO_4 und LaCl_3 .

Transportexperimente mit $\text{La}_3\text{TaO}_5(\text{OH})\text{Cl}_3$ als einphasigem Startbodenkörper bei T_2 führten unter sonst gleichen Bedingungen zur Abscheidung von wenig $\text{La}_3\text{TaO}_5(\text{OH})\text{Cl}_3$ neben der neuen Verbindung $\text{La}_2\text{TaO}_4\text{Cl}_3$ [5] (Abb 1b.), deren Strukturuntersuchung im Gange ist [9].

3.2. $\text{Ce}_3\text{TaO}_6\text{Cl}_3$

Der chemische Transport von $\text{Ce}_3\text{TaO}_6\text{Cl}_3$ verläuft glatt, wenn die reine Phase als Ausgangsbodenkörper vorgegeben wird. Bei Experimenten in

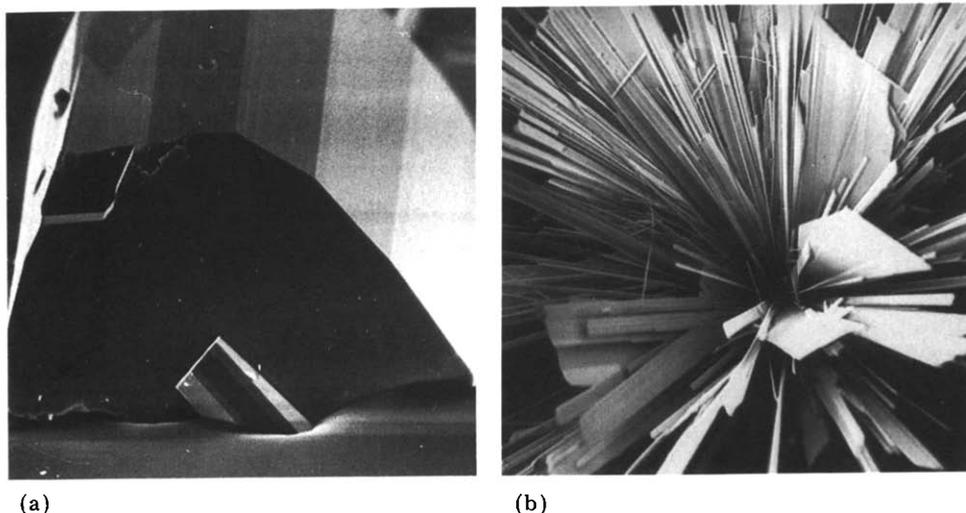


Abb. 1. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kristallen aus Transportexperimenten. (a) $\text{La}_3\text{TaO}_5(\text{OH})\text{Cl}_3$ (Länge $l = 1,5$ mm), Die hier nicht abgebildeten Kristalle von $\text{Ce}_3\text{TaO}_6\text{Cl}_3$ und $\text{La}_3\text{ThTaO}_6\text{Cl}_3$ zeigen einen entsprechenden Habitus. (b) $\text{La}_2\text{TaO}_4\text{Cl}_3$ ($l = 8$ mm).

Quarzglasampullen ($d = 15$ mm, $l = 80$ mm) mit einem Temperaturgradienten ($T_2 = 1000$ °C, $T_1 = 900$ °C) unter Zusatz des Transportmittels Chlor (1 atm, 20 °C) schied sich in der Senke (bei T_1) einphasiges $Ce_3TaO_6Cl_3$ (240 mg in 16 d) in schwarzen bis zu 2 mm grossen kompakten Kristallen mit gut ausgebildeten Flächen ab.

3.3. $La_2ThTaO_6Cl_3$

Auch von dieser Verbindung waren Einkristalle durch chemischen Transport (Reine Phase als Ausgangsbodenkörper; $1080 \rightarrow 940$ °C, $P(Cl_2; 298\text{ K}) = 1$ atm) zu erhalten. Die Ausbeute betrug etwa 160 mg (in 12 d) an farblosen mm-grossen Kristallen von $La_2ThTaO_6Cl_3$. Dies ist bemerkenswert, da ein chemischer Transport der binären Komponente ThO_2 aufgrund ihrer thermodynamischen Stabilität nur mit äusserst niedrigen Transportraten abläuft. Entsprechendes ist auch hinsichtlich der Ln_2O_3 -Komponenten festzustellen, die für sich praktisch nicht transportierbar sind. Wie in den hier beschriebenen Verbindungen (z.B. $La_2ThTaO_6Cl_3$) wandert La_2O_3 als binäre Komponente der mit guten Ausbeuten (mit Cl_2) transportierbaren ternären Oxide $La_{1,3}TaO_3$ ($LaTa_3O_9$) [10] und $LaTa_7O_{19}$ [11] im Temperaturgefälle, obwohl ein chemischer Transport von "freiem" La_2O_3 unter gleichen Bedingungen nicht stattfindet. Bei Vergleichsexperimenten mit La_2O_3 und Cl_2 bildete sich stabiles, nicht flüchtiges $LaOCl$ als neuer Bodenkörper auf der heisseren Seite der Ampulle (bei T_2) [12].

4. Strukturanalyse an $La_2ThTaO_6Cl_3$ und $Ce_3TaO_6Cl_3$

4.1. Einkristalluntersuchungen

Unter dem Lichtmikroskop (Polarisationsfilter) wurde ein Kristall von $La_2ThTaO_6Cl_3$ ($0,2 \times 0,2 \times 0,3$ mm³) mit gut ausgebildeten Flächen aus- gesucht. Aufnahmen nach der Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsmethode (MoK α -Strahlung) bestätigten die bei der isotypen Verbindung $La_3TaO_5(OH)Cl_3$ [5] gefunden hexagonale Metrik und liessen die Laue-Symmetrie $6/m$ erkennen. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte aus Pulveraufnahmen. Die Auswertung der Präzessionsaufnahmen ($000l$, $1\bar{1}0l$) ergab als einzige Bedingung für die auftretenden Reflexe $000l: l = 2n$. Diesen Bedingungen genügen die Raumgruppen $P6_3$ (Nr. 173) sowie $P6_3/m$ (Nr. 176), von denen sich die letztere im Laufe der Strukturbestimmung als richtig erwies. Die Intensitäten von insgesamt 4868 Reflexen (davon 449 unabhängige) wurden 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 in der Raumgruppe $P6_3/m$ gelang unter Anwendung direkter Methoden (Schweratommethode); die Verfeinerung nach Differenzfouriermethoden (Tabelle 2). Die Einbeziehung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome führte zu $R = 2,51\%$ bzw. $R_w = 2,17\%$ mit den in Tabelle 3 aufgeführten Parametern. In gleicher Weise liess sich die Strukturverfeinerung an $Ce_3TaO_6Cl_3$ durchführen (Tabellen 2 und 4).

TABELLE 2

Kristallographische Daten und ihre Bestimmung (Standardabweichungen in Klammern)

Formel	$\text{La}_2\text{ThTaO}_6\text{Cl}_3$	$\text{Ce}_3\text{TaO}_6\text{Cl}_3$
Raumgruppe	$P6_3/m$ (Nr. 176)	$P6_3/m$ (Nr. 176)
Gitterkonstanten (Å) und Winkel (°) nach Guinieraufnahmen	$a = 9,3744(6)$ $c = 5,4477(5)$ $\gamma = 120$	$a = 9,317(4)$ $c = 5,356(3)$ $\gamma = 120$
Volumen der Elementarzelle (Å ³)	414,60(7)	402,6(4)
Dichte (röntg.) (g cm ⁻³)	7,15	6,63
Zahl der Formeleinheiten	2	2
Molvolumen (röntg.) (cm ³)	124,9	121,2
Molvolumen (Σ binär) (cm ³)	141,4	139,3
Kristallform, -farbe	hexagonale Säulen, farblos	hexagonale Säulen, schwarz
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ (cm ⁻¹)	401,54	296,44
Diffraktometer	Vierkreis (AED-2)	Vierkreis (AED-2)
Strahlung, Monochromator	MoK α , Graphit	MoK α , Graphit
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzfaktor, empirische Absorptionskorrektur	Polarisations- und empirische Absorptionskorrektur
Messbereich	$3^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$	$3^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$
Abtastung, Abtastbreite	ω -scan, 1,15 - 1,40°	ω -scan, 1,5°
Abtastgeschwindigkeit	0,5 - 2,0° s ⁻¹	0,5 - 1,5° sec ⁻¹
Anzahl der symmetrieunabh. Reflexe	449 (von 4868 gemessenen)	432 (von 4686 gemessenen)
Strukturbestimmung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Differenzfourier, (Programm SHELX76 [14]), Streufakt. nach Cromer <i>et al.</i> [15, 16], Vollmatrix-Kleinste-Quadrate Verfeinerung	Direkte Methoden, Differenzfourier, (Programm SHELX76 [14]), Streufakt. nach Cromer <i>et al.</i> [15, 16], Vollmatrix-Kleinste-Quadrate Verfeinerung
Anzahl der freien Parameter	25	24
Nicht berücksichtigte Reflexe	12	16
$R = \Sigma(F_0 - F_c) / \Sigma F_0 $	$R = 2,51\%$	$R = 3,47\%$
$R_w = \Sigma w^{1/2}(F_0 - F_c) / \Sigma w^{1/2} F_0 $	$R_w = 2,17\%$	$R_w = 2,73\%$
$w = \text{const.} / (\sigma^2 F_0 + g F_0^2)$		

4.2. Indizierung und Verfeinerung der Gitterkonstanten

Für die Verfeinerung der Gitterkonstanten mit Hilfe von Guinieraufnahmen wurden die durch chemischen Transport erhaltenen Kristalle von $\text{La}_2\text{ThTaO}_6\text{Cl}_3$ fein zerrieben und T-Quarz als interner Standard zugesetzt. Eine Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate

TABELLE 3

La₂ThTaO₆Cl₃: Punktlagen, Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren

Atom	Punktlage	x	y	z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
La	6h (2/3)	0,3174(0)	0,9093(1)	3/4	0,0070(2)	0,0068(2)	0,0085(2)	0,0	0,0	0,0035(2)
Th	6h (1/3)	0,3174(0)	0,9093(1)	3/4	0,0070(2)	0,0068(2)	0,0085(2)	0,0	0,0	0,0035(2)
Ta	2c	1/3	2/3	1/4	0,0034(2)	0,0034(2)	0,0059(3)	0,0	0,0	0,0017(1)
Cl	6h	0,2394(3)	0,1894(3)	3/4	0,012(1)	0,0098(3)	0,013(1)	0,0	0,0	0,0035(8)
O	12i	0,5216(5)	0,1587(6)	0,5154(8)	0,008(2)	0,010(2)	0,016(2)	0,001(2)	0,001(2)	0,003(2)

TABELLE 4

Ce₃TaO₆Cl₃: Punktlagen, Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren

Atom	Punktlage	x	y	z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Ce	6h	0,3174(1)	0,9098(1)	3/4	0,0107(4)	0,0105(4)	0,0055(3)	0,0	0,0	0,0059(6)
Ta	2c	1/3	2/3	1/4	0,0024(3)	0,0024(3)	0,0039(4)	0,0	0,0	0,0012(1)
Cl	6h	0,2412(4)	0,1890(4)	3/4	0,009(1)	0,009(1)	0,012(1)	0,0	0,0	0,002(1)
O	12i	0,5219(8)	0,1571(8)	0,5122(12)	0,008(3)	0,013(3)	0,011(3)	0,003(2)	0,001(2)	0,006(3)

TABELLE 5

Auswertung einer Guinieraufnahme von $\text{La}_2\text{ThTaO}_6\text{Cl}_3$; Intensitätsabstufung 1 - 10; $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$)

hkl	$\sin^2\theta_0 \times 10^3$	$\sin^2\theta_c \times 10^3$	d_c (\AA)	I_0	I_c
1 0 0	9,02	9,00	8,119	7	54
1 0 1	28,97	28,99	4,525	1	< 1
2 0 0	35,97	36,01	4,059	2	6
1 1 1	47,01	47,00	3,553	8	62
2 0 1	56,00	56,00	3,255	8	60
2 1 0	63,03	63,01	3,069	7	43
0 0 2	79,97	79,97	2,724	6	33
3 0 0	81,08	81,01	2,706	4	13
2 1 1	83,06	83,00	2,674	10	100
1 0 2	89,01	88,97	2,582	1	1
3 0 1	100,89	101,01	2,424	2	5
2 0 2	115,93	115,97	2,262	2	4
3 1 0	116,93	117,02	2,252	3	9
3 1 1	137,00	137,01	2,081	3	8
2 1 2	143,04	142,98	2,037	6	29
4 0 0	143,98	144,03	2,030	3	9
3 0 2	160,93	160,98	1,920	5	18
4 0 1	163,89	164,02	1,902	4	10
3 2 0	171,10	171,03	1,863	3	8
4 1 0	189,13	189,03	1,772	5	21
3 2 1	191,11	191,02	1,762	6	39
3 1 2	197,00	196,99	1,736	3	9
1 1 3	207,00	206,93	1,693	3	9
2 0 3	215,92	215,93	1,658	3	10
4 0 2	223,93	223,99	1,628	2	7
2 1 3	242,90	242,93	1,563	5	24

mit Hilfe des Rechenprogramms SOS [13] lieferte die Gitterkonstanten $a = 9,5744(6) \text{ \AA}$, $c = 5,4477(5) \text{ \AA}$ bei $Z = 2$ Formeleinheiten. Die mit T-Quarz korrigierten sowie die berechneten $\sin^2\theta$ -Werte bringt Tabelle 5. Die in entsprechender Weise bestimmten Zellparameter aller im vorliegenden Strukturtyp dargestellten Verbindungen enthält Tabelle 1.

4.3. Beschreibung der Kristallstruktur und Diskussion

Nach der durchgeführten Strukturbestimmung erkennt man in der Projektion entlang der hexagonalen Achse Stränge von flächenverknüpften Cl_6 -Oktaedern, welche um die unbesetzten Positionen (000) und (001/2) koordiniert sind (Abb. 2). Der Abstand aller Cl-Teilchen vom Zentrum der "Lücke" ist gleich. Eine weitere Verzerrung des Oktaeders tritt erst bei Verkürzung der c -Achse auf, wobei der Vergleich mit der symmetrieverwandten Struktur von $\text{Pr}_3\text{NbO}_4\text{Cl}_6$ [4] (RG: $P6_3/m$) mit einer sehr kurzen Achse ($c = 3,962 \text{ \AA}$) interessant erscheint. Auch hier sind Cl-Teilchen um die unbesetzten Ecken der hexagonalen Zelle koordiniert, jedoch in Form eines

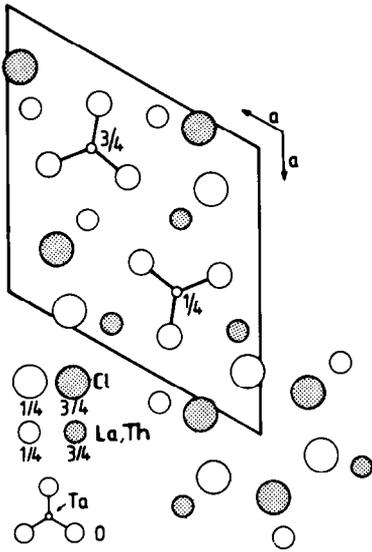


Abb. 2. Die Struktur von $\text{La}_2\text{ThTaO}_6\text{Cl}_3$ in Projektion längs (001) (z -Parameter angegeben).

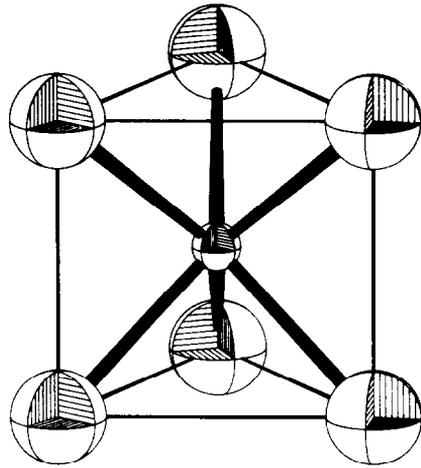


Abb. 3. Das Koordinationspolyeder TaO_6 (Abstände $d(\text{Ta}-\text{O}) = 1,984 \text{ \AA}$).

trigonales Antiprisma mit einem sehr viel geringeren Abstand der beiden gegenüber liegenden Flächen. Weitere einfache Vertreter von Strukturen mit hexagonalen Packungen von Cl_6 -Polyedersäulen findet man bei LaCl_3 (UCl_3 -Typ; Polyederlücken unbesetzt), NaLn_2Cl_6 [18] ($\text{Ln} \equiv \text{Pr, Nd}$; $\approx \text{UCl}_3$ -Typ; Polyederlücken halbbesetzt) und $\text{ALn}_{1,67}\text{Cl}_6$ ($A \equiv \text{Na, K}$; $\text{Ln} \equiv \text{La, Ce}$; $\approx \text{UCl}_3$ -Typ mit einer Besetzung der Cer-Positionen zu einem Drittel durch A^+ , der Polyederlücken zu zwei Dritteln durch A^+) [29, 20].

Als weiteres Strukturmerkmal von $\text{La}_2\text{ThTaO}_6\text{Cl}_3$ ist die trigonalprismatische Umgebung der Ta-Atome (in $1/3 \ 2/3 \ 3/4$ und $2/3 \ 1/3 \ 1/4$) mit sechs identischen Ta—O-Abständen (Abb. 3) hervorzuheben. Einen Vergleich der interatomaren Abstände für $\text{La}_3\text{TaO}_5(\text{OH})\text{Cl}_3$ [5], $\text{La}_2\text{ThTaO}_6\text{Cl}_3$ und $\text{Ce}_3\text{TaO}_6\text{Cl}_3$ bringt Tabelle 6.

Die Th- bzw. La-Atome sind statistisch auf der gemeinsamen kristallographischen Lage verteilt. Thorium vermag somit das Lanthaniden-Element zu einem beträchtlichen Teil zu ersetzen. Das Ausmass der Substitution ($1/3 \text{ Ln}^{3+}$ durch Ln^{4+} bzw. $1/6 \text{ O}^{2-}$ durch OH^- oder F^-) ist hier offenbar durch die Stöchiometrie des Verbindungstyps festgelegt. Die Koordination der Atome auf den Ln-Positionen wird von 6 O- auf einer, sowie von 4 Cl-Teilchen auf der anderen Seite gebildet (Abb. 4). Für Ce^{3+} und Ce^{4+} bei $\text{Ce}_3\text{TaO}_6\text{Cl}_3$ nehmen wir ebenfalls eine statistische Verteilung an. Die Darstellung einer isotypen farblosen Verbindung $\text{Ce}_3\text{TaO}_5(\text{OH})\text{Cl}_3$ gelang bisher nicht, da die gemischtvalente Cerverbindung aufgrund der Lage des Gleichgewichtes

TABELLE 6

Interatomare Abstände (Å) bei $\text{La}_2\text{ThTaO}_6\text{Cl}_3$ und $\text{Ce}_3\text{TaO}_6\text{Cl}_3$ verglichen mit $\text{La}_3\text{TaO}_5(\text{OH})\text{Cl}_3$ [5]

Abstand	$\text{La}_3\text{TaO}_5(\text{OH})\text{Cl}_3$	$\text{La}_2\text{ThTaO}_6\text{Cl}_3$	$\text{Ce}_3\text{TaO}_6\text{Cl}_3$
Ta—O (6×)	1,984	1,984	1,981
Ln—O (2×)	2,428	2,395	2,353
Ln—O (2×)	2,565	2,508	2,484
Ln—O (2×)	2,683	2,649	2,632
Ln—Cl (1×)	3,019	3,004	2,999
Ln—Cl (1×)	3,086	3,054	3,020
Ln—Cl (2×)	3,078	3,077	3,025

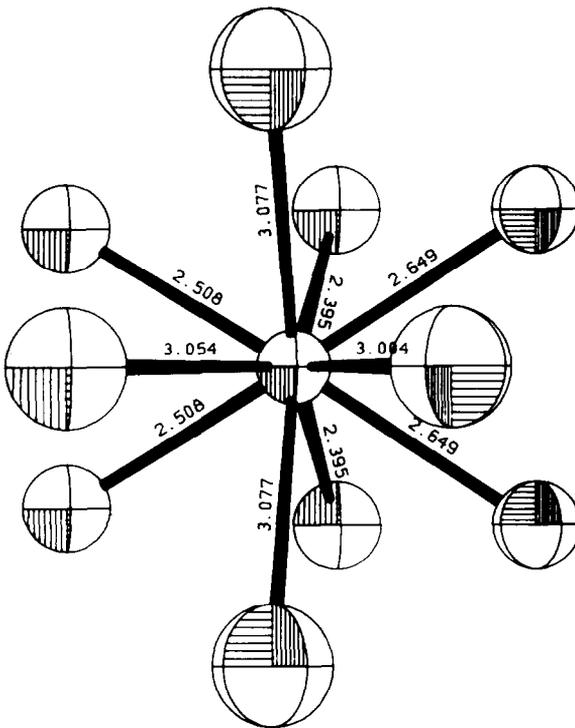
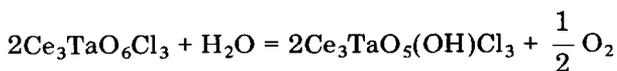
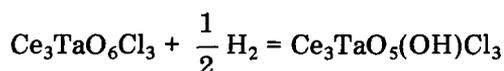


Abb. 4. Das Koordinationspolyeder LaO_6Cl_4 (Abstände in Å).



in einer oxidierender Atmosphäre (Cl_2 -Zusatz!) thermodynamisch bevorzugt ist.

Ob eine Darstellung von $\text{Ce}_3\text{TaO}_5(\text{OH})\text{Cl}_3$ in einer Wasserstoffatmosphäre gemäss



möglich ist, wird z.Z. geprüft.

Bemerkenswert ist die hohe thermische Stabilität der hier beschriebenen Oxochlorotantalate $\text{Ln}_3\text{MX}_6\text{Cl}_3$, die ebenfalls für die neuen Verbindungen $\text{Ln}_2\text{TaO}_4\text{Cl}_3$ [21] und $\text{Ln}_3\text{TaO}_4\text{Cl}_6$ [5] zutrifft, wie durch ihre Bildung unter gleichgewichtsnahen Bedingungen bei hohen Temperaturen (z.B. 950 °C) belegt wird. Es war zunächst überraschend, dass ein Unterschied gegenüber den entsprechenden Niobverbindungen $\text{La}_3\text{NbO}_5(\text{OH})\text{Cl}_3$, $\text{La}_2\text{NbO}_4\text{Cl}_3$ und $\text{La}_3\text{NbO}_4\text{Cl}_6$ [7] hierbei nicht zu erkennen ist, denn wir wissen aus Untersuchungen von Schäfer [22], dass z.B. TaOCl_3 und $\text{Ta}_3\text{O}_7\text{Cl}$ nur als metastabile Festkörper existieren, während NbOCl_3 und $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ unter Gleichgewichtsbedingungen gut zugänglich sind. Damit vergleichbare Stabilitätsverhältnisse waren bisher nur im Ln_2O_3 -armen Gebiet zu beobachten: $\text{LaNb}_2\text{O}_6\text{Cl}$ entsteht bei 900 °C aus LaOCl und Nb_2O_5 [3], während eine analoge Tantalverbindung noch nicht dargestellt werden konnte [21].

Ist die Einstellung der heterogenen Gleichgewichte hinreichend schnell, wie es mit den hier beschriebenen Verbindungen als Bodenkörper offenbar der Fall war, so existiert bereits eine Voraussetzung für das Eintreten eines chemischen Transports. Die Beteiligung einer durch des Transportmittel (Cl_2 ; HCl [7]) eingeführten Atomsorte ($\text{X} \equiv \text{Cl}$) an der Zusammensetzung des Bodenkörpers ist ebenfalls von Vorteil. Entsprechende Voraussetzungen dürften dazu beigetragen haben, dass zahlreiche Oxidhalogenide (z.B. FeOCl [23]) die ersten ternären Verbindungen waren, mit denen H. Schäfer Transportexperimente durchführen konnte.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für ihre finanzielle Unterstützung. Teil der geplanten Dissertation von U. Schaffrath, Giessen.

Literatur

- 1 L. H. Brixner, H. Y. Chen und C. M. Foris, *J. Solid State Chem.*, **44** (1982) 99.
- 2 L. H. Brixner, H. Y. Chen und C. M. Foris, *J. Solid State Chem.*, **45** (1982) 80.
- 3 J. C. Calabrese, L. H. Brixner und C. M. Foris, *J. Solid State Chem.*, **48** (1983) 142.
- 4 L. H. Brixner, J. C. Calabrese und C. M. Foris, *Mater. Res. Bull.*, **18** (1983) 1493.
- 5 U. Schaffrath und R. Gruehn, *Naturwissenschaften*, **74** (1987) 342.
- 6 G. Schmidt und R. Gruehn, *J. Cryst. Growth*, **57** (1982) 585.
- 7 R. Hofmann, Diplomarbeit, Giessen, 1987.
- 8 T. Negas, R. S. Roth, C. L. McDaniel, H. S. Parker und C. D. Olsen, *Mater. Res. Bull.*, **12** (1977) 1161.
- 9 U. Schaffrath und R. Gruehn, *Z. Naturforsch.*, in Vorbereitung.
- 10 B. Langenbach-Kuttart, J. Sturm und R. Gruehn, *Z. anorg. allg. Chem.*, **548** (1987) 33.

- 11 B. Langenbach-Kuttert, J. Sturm und R. Gruehn, *Z. anorg. allg. Chem.*, 543 (1986) 117.
- 12 R. Gruehn und U. Schaffrath, *3rd Eur. Conf. on Solid State Chemistry, May 29 - 31 1986, Regensburg*, Book of Abstracts, Vol. 3, S. 560.
- 13 J. Soose und G. Meyer, Staatsexamensarbeit, Giessen, 1980.
- 14 G. M. Sheldrick, *SHEL-X76: Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge, U.K., 1976.
- 15 D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 24 (1968) 321.
- 16 D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 17 G. Steinmann, Diplomarbeit, Giessen, 1987.
- 18 G. Meyer und Th. Schleid, *Inorg. Chim. Acta*, 140 (1987) 113.
- 19 H. J. Seifert, H. Fink und G. Thiel, *J. Less-Common Metals*, 110 (1985) 139.
- 20 H. J. Seifert, J. Sandrock und G. Thiel, *J. Therm. Anal.*, 31 (1986) 1309.
- 21 U. Schaffrath, Diplomarbeit, Giessen, 1986.
- 22 H. Schäfer, R. Gerken und L. Zylka, *Z. anorg. allg. Chem.*, 534 (1986) 209.
- 23 H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chem.*, 260 (1949) 279.