

Ein Beitrag über die Kristallchemie von Ni_3AsVO_8 und Co_3AsVO_8

D. Osterloh und Hk. Müller-Buschbaum

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstr. 40–60, 24098 Kiel (Deutschland)

(Eingegangen am 12. November 1993)

Abstract

Investigations of Ni_3AsVO_8 (I) and Co_3AsVO_8 (II) by X-ray single crystal technique show that (I) and (II) are isotypic to $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$. They crystallize with orthorhombic symmetry, space group $D_{2h}^{18}\text{-Cmca}$, $Z=4$. The lattice constants are (I): $a=5.932$; $b=11.324$; $c=8.197$ Å (II): $a=6.021$; $b=11.456$; $c=8.266$ Å. The point position of the M^{5+} ions is occupied by As^{5+} and V^{5+} statistically.

Zusammenfassung

Röntgenographische Untersuchungen von Ni_3AsVO_8 (I) und Co_3AsVO_8 (II) zeigen Isotypie zu $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Die beiden Verbindungen kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe $D_{2h}^{18}\text{-Cmca}$, mit (I): $a=5,932$; $b=11,324$; $c=8,179$ Å und (II): $a=6,021$; $b=11,456$; $c=8,266$ Å, $Z=4$. Die Punktlage der M^{5+} -Ionen ist mit As^{5+} und V^{5+} statistisch besetzt.

1. Einleitung

Zu den ältesten Untersuchungen an Orthovanadaten ($\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$) zählen die Arbeiten über $\text{M}=\text{Mg}$ [1], Co , Ni [2,3], Zn [4] und Mn [5]. Sie sind zueinander isotyp und werden dem $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ -Typ [2,3] zugeordnet. Ein charakteristisches Strukturmerkmal dieser Stoffe sind gewellte Schichten kantenverknüpfter CoO_6 -Oktaeder. Für die entsprechenden Orthoarsenate $\text{M}_3(\text{AsO}_4)_2$ mit $\text{M}=\text{Ni}$ [6,7] gibt es zwei Formen, von denen eine zum Strukturtyp der Orthovanadate gehört [6]. Die zweite kristallisiert monoklin ($m\text{-Ni}_3(\text{AsO}_4)_2$ [7]) und ist mit $m\text{-Co}_3(\text{AsO}_4)_2$ [8] isotyp. Hier werden keine Oktaederschichten aufgebaut, sondern die Kristallstruktur wird von Co_3O_{14} -Blöcken geprägt. Von den Cobalt-Orthoarsenaten sind zwei weitere Formen bekannt. Eine tetragonale ($t\text{-Co}_3(\text{AsO}_4)_2$ [9]), isotyp zu $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$ [10] und eine Hochtemperaturform $\text{H-Co}_3(\text{AsO}_4)_2$ [11], die eng mit $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ [12] verwandt ist. Die tetragonale Form zeichnet sich durch eine stark deformierte CoO_{4+4} -Koordination aus, während in der Hochtemperaturform eine der mit Cobalt besetzten Punktlagen stark verzerrt oktaedrisch, die andere trigonal bipyramidal durch Sauerstoff koordiniert wird.

Kürzlich gelang es, durch Festkörperreaktionen ein gemischtes Arsenat/-oxovanadat der Zusammensetzung $\text{Co}_5\text{AsVO}_{10}$ [13] darzustellen. Diese Substanz bildet

einen neuen Strukturtyp, der als Besonderheit eine tetraedrische Koordination einer Co^{2+} -Punktage aufweist. In der Kristallchemie der Kobaltarsenate bzw. -oxovanadate gibt es hierzu keine Parallele.

Die zitierte Literatur zeigt, daß für Verbindungen der Bruttoformel $\text{M}_3\text{A}_2\text{O}_8$ in Abhängigkeit von den Synthesebedingungen und den Ionen $\text{A}=\text{V}^{5+}$ und As^{5+} starke kristallchemische Unterschiede beobachtet wurden. Nur in einem Fall kristallisiert das salzartige Orthoarsenat $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2$ wie die Oxometallate des Vanadins $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$. In diesem Zusammenhang interessierte, ob gemischte Verbindungen der Zusammensetzung M_3AsVO_8 die Kristallchemie der Arsenate oder die der Vanadate adaptieren. Der folgende Beitrag berichtet über Versuche in diese Richtung.

2. Darstellung von Ni_3AsVO_8 - (I) und Co_3AsVO_8 -Einkristallen (II) mit anschließender röntgenographischer Untersuchung

Zur Darstellung von (I) wurden NiO , $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und V_2O_5 (alle Merck reinst) im Verhältnis 18:1:3 innig vermengt und zu Tabletten verpreßt. Diese wurden im elektrischen Widerstandsofen langsam auf $\approx 1000^\circ\text{C}$ erhitzt, bis durch Abrunden der scharfen Tablettenkanten ein Anschmelzen der Tablettenoberfläche zu beobachten war. Die Temperatur wurde 72 h bei diesem

Wert gehalten und anschließend mit 25 °C h^{-1} auf 500 °C abgekühlt. Unter dem Lichtmikroskop konnten aus der zerkleinerten, stark gesinterten Tablette hellgelbe, nadelförmige Einkristalle isoliert werden.

Zur Darstellung von (II) wurden $CoCO_3$, $3As_2O_5 \cdot 5H_2O$ und V_2O_5 (alle Merck reinst) im Verhältnis 18:1:3 innig vermengt und im Korundschiffchen zum Abbau des Carbonats und des Kristallwassers langsam bis auf 700 °C erhitzt. Nach erneutem Zerreiben des vorreagierten Präparats wurden Tabletten von 5 mm Dicke und 10 mm Durchmesser gepreßt, die mit CO_2 -LASER-Energie (Photon Sources 500 W) auf der gesamten Tablettenfläche rasch auf Temperaturen oberhalb 1000 °C bis zum Erschmelzen erhitzt wurden. Nach nur 30 s Reaktionszeit wurde die Energiezufuhr abrupt gestoppt, um eine mögliche Hochtemperaturform, wie sie für $H-Co_3(AsO_4)_2$ beobachtet wurde, auf Raumtemperatur abzuschrecken. Aus dem Schmelzregulus wurden unter dem Lichtmikroskop rote Plättchen isoliert.

Die analytische Untersuchung von (I) und (II) erfolgte mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX System Link AN 10000) unter Anwendung standardfreier Meßtechnik.

Das Verhältnis V:As betrug in beiden Fällen 1:1. Mit Weissenberg- und Precessionaufnahmen sowie Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die kristallographischen Daten und Reflexintensitäten bestimmt. Tabelle 1 stellt die kristallographischen Daten mit den Meßbedingungen zusammen. Die Verfeinerung der Parameter erfolgte mit dem Programm SHELX-76 [14]. Tabelle 2 gibt die endgültigen Werte wieder. Mit diesen errechnen sich die in Tabelle 3 aufgeführten interatomaren Abstände.

3. Beschreibung der Kristallstruktur mit Diskussion

Die Röntgenstrukturanalysen zeigen, daß Ni_3AsVO_8 und Co_3AsVO_8 isotyp zu $Ni_3V_2O_8$ [2,3] bzw. $Co_3V_2O_8$ [2,3] sind. Die Kristallstruktur wurde bereits beschrieben [1–6], so daß für die Diskussion Abb. 1 ausreicht. Diese zeigt, daß Schichten kantenverknüpfter NiO_6 - bzw. CoO_6 -Oktaeder durch As^{5+}/V^{5+} zum dreidimensionalen Kristallverband verknüpft werden. As^{5+} und V^{5+} besetzen die entsprechende Punktlage statistisch und erhalten mit den O^{2-} -Ionen der Ni_3O_8 - bzw. Co_3O_8 -

TABELLE 1

Meßbedingungen und kristallographische Daten für Ni_3AsVO_8 (I) und Co_3AsVO_8 (II) (Standardabweichungen in Klammern)

	(I)	(II)
Gitterkonstanten (Å)	$a = 5,932(2)$ $b = 11,324(3)$ $c = 8,197(2)$	$a = 6,021(4)$ $b = 11,456(3)$ $c = 8,266(2)$
Zellvolumen (Å ³)	550,57	570,15
Auslöschungsbedingungen		$hkl: h + l = 2n$ $0kl: k = 2n$ $h0l: h, l = 2n$ $hk0: h, k = 2n$ $h00: h = 2n$ $0k0: k = 2n$ $00l: l = 2n$ $D_{2h}^{18}-Cmca$
Raumgruppe		
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$	$Z = 4$
Diffraktometer		AED2, Siemens
Strahlung/Monochromator		Mo $K\alpha$ /Graphit
2θ -Bereich (°)	5–70	5–70
Meßmodus		background-peak-background
Schrittweite	0,04	0,04
Time/step	0,5 s	0,5 s
Korrekturen		Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktor
Absorptionskorrektur		EMPIR [15]
Symmetrieunabhängige Reflexe	546	635
Verwendete Reflexe ($F_o > 3\sigma(F_o)$)	308	286
Verfeinerte Parameter	19	19
Gütefaktor bei isotropen		
Temperaturfaktoren	$R = 0,049$ $R_w = 0,033$ $w = 1,3346/\sigma^2(F_o)$ $R_w = \sum w^{1/2} \cdot (F_o - F_c) / \sum w^{1/2} \cdot F_o $	$R = 0,049$ $R_w = 0,035$ $w = 1,1942/\sigma^2(F_o)$

TABELLE 2

Atomparameter für Ni_3AsVO_8 (I) und Co_3AsVO_8 (II) (Standardabweichungen in Klammern). In der Raumgruppe $D_{2h}^{18}-Cmca$ sind folgende Punktlagen besetzt

Atom	Lage	x	y	z	B (\AA^2)
(I)					
Ni1	(4a)	0,0	0,0	0,0	0,57(3)
Ni2	(8e)	0,25	0,1315(2)	0,25	0,64(2)
As/V	(8f)	0,0	0,3760(2)	0,1176(2)	0,56(2)
O1	(8f)	0,0	0,249(1)	0,232(2)	0,88(11)
O2	(8f)	0,0	0,001(1)	0,248(1)	0,46(10)
O3	(16g)	0,265(1)	0,119(1)	0,999(1)	0,67(7)
(II)					
Co1	(4a)	0,0	0,0	0,0	0,71(4)
Co2	(8e)	0,025	0,1345(2)	0,25	0,71(3)
As/V	(8f)	0,0	0,3776(2)	0,1174(3)	0,62(3)
O1	(8f)	0,0	0,252(1)	0,231(1)	0,70(9)
O2	(8f)	0,0	0,999(1)	0,250(1)	0,89(9)
O3	(16g)	0,270(1)	0,120(1)	0,997(1)	0,81(7)

TABELLE 3

Interatomare Abstände (\AA) für Ni_3AsVO_8 (I) und Co_3AsVO_8 (II) (Standardabweichungen in Klammern)

(I)		(II)	
Ni1-O2	2,033(8) (2 \times)	Co1-O2	2,067(8) (2 \times)
Ni1-O3	2,070(9) (4 \times)	Co1-O3	2,129(9) (4 \times)
Ni2-O1	1,998(8) (2 \times)	Co2-O1	2,025(8) (2 \times)
Ni2-O3	2,064(8) (2 \times)	Co2-O3	2,101(8) (2 \times)
Ni2-O2	2,094(8) (2 \times)	Co2-O2	2,162(9) (2 \times)
As/V-O3	1,691(7) (2 \times)	As/V-O3	1,677(7) (2 \times)
As/V-O1	1,717(11)	As/V-O1	1,718(11)
As/V-O2	1,794(10)	As/V-O2	1,771(11)

Oktaederschichten eine tetraedrische Koordination. Die (As/V) O_4 -Tetraeder treten zueinander isoliert auf.

In der Einleitung wurde bereits erwähnt, daß je nach den Synthesebedingungen bei den Orthoarsenaten verschiedene Kristallstrukturen entstehen. Die monokline m- und tetragonale t-Form von $Co_3(AsO_4)_2$ zählen zu den Tieftemperaturformen. Erstere wurde aus der Schmelze von hydratisiertem Cobaltarsenat [8], die zweite durch Reaktionen zwischen $Co_2As_2O_7$ und As_2O_5 unter N_2 bei 1230 °C erhalten [9]. m- $Co_3(AsO_4)_2$ zeigt Oktaederblöcke, die über Ecken miteinander verbunden sind. In t- $Co_3(AsO_4)_2$ ist Co^{2+} 4+4-fach durch O^{2-} koordiniert. Die Autoren beschreiben das CoO_8 -Polyeder als vierfach überkapptes Tetraeder (Hoard Dodekaeder) [9]. Beim Abschrecken überhitzter Schmelzen (CO_2 -LASER-Technik) bildete sich eine Hochtemperaturform, H- $Co_3(AsO_4)_2$ [11], die sich durch verzerrt oktaedrische und verzerrt trigonal-bipyramidale Umgebungen der Co^{2+} -Ionen auszeichnet. .

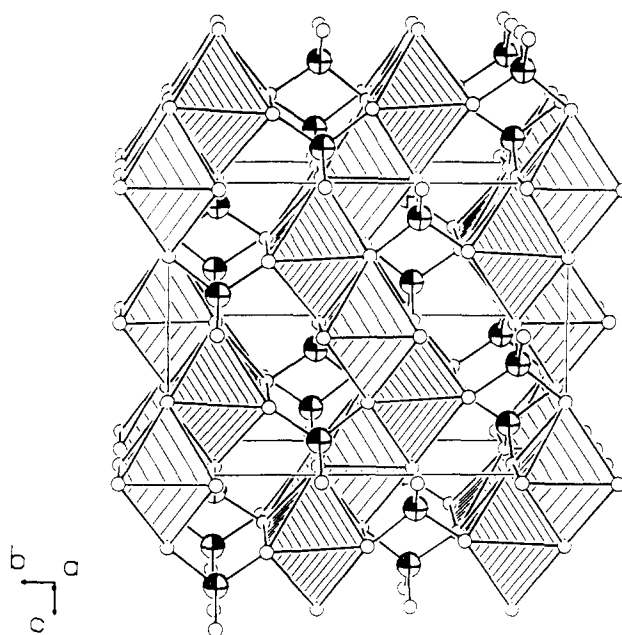


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Polyederverknüpfung in Ni_3AsVO_8 und Co_3AsVO_8 . Oktaeder um Ni(I) = weit, um Ni(II) = eng schraffiert. As^{5+}/V^{5+} = große Kugel mit Segment, kleine Kugel = O^{2-} . Die Abmessungen einer Elementarzelle sind eingezeichnet.

Die Synthesebedingungen von Co_3AsVO_8 entsprachen der früher [11] gewählten Abschrecktechnik, um eine mögliche Hochtemperaturform einzufrieren. Es muß festgestellt werden, daß der Ersatz von einem As^{5+} gegen V^{5+} die Bildung der Hochtemperaturform unterdrückt, sofern die Umwandlungsgeschwindigkeit der Hoch- in die Tieftemperaturform von Co_3AsVO_4 nicht merklich schneller ist als für H- $Co_3(AsO_4)_2$ beobachtet. Es entsteht die bekannte Struktur von $Co_3V_2O_8$ [2,3]. Beim Ersatz von einem As^{5+} gegen V^{5+} in $Ni_3(AsO_4)_2$ entsteht ebenfalls keine, für Orthoarsenate charakteristische Kristallstruktur. Ni_3AsVO_8 gehört zur Kristallchemie der Oxovanadate und ist isotyp zu $Co_3V_2O_8$.

Die hier untersuchten Verbindungen bestätigen, daß die den Orthoarsenaten entsprechenden Oxovanadate weder in der monoklinen m-Form (m- $Co_3(AsO_4)_2$), der Hochtemperaturform (H- $Co_3(AsO_4)_2$) noch mit der ungewöhnlichen 4+4-Koordination von t- $Co_3(AsO_4)_2$ vorkommen. Für die Orthovanadate ($M_3V_2O_8$) und Ni_3AsVO_8 und Co_3AsVO_8 ist der schichtförmige Aufbau aus Oktaedern gemeinsam, während alle Orthoarsenate keinen Schichtaufbau erkennen lassen.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [16,17] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57893 angefordert werden.

Dank

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

Literatur

- 1 N. Krishnamachari und C. Calvo, *Can. J. Chem.*, **49** (1971) 1629.
- 2 E.E. Sauerbrei, R. Faggiani und C. Calvo, *Acta Crystallogr.*, **B29** (1973) 2304.
- 3 H. Fuess, E.F. Bertaut, R. Pauthenet und A. Durif, *Acta Crystallogr.*, **B26** (1970) 2036.
- 4 R. Gopal und C. Calvo, *Can. J. Chem.*, **49** (1971) 3056.
- 5 G.M. Clark, R. Morley und A.N. Pick, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39** (1977) 1841.
- 6 J. Barbier und C. Frampton, *Acta Crystallogr.*, **B47** (1991) 457.
- 7 R.J. Davis, N.H. Hey und A.W.G. Kingsbury, *Mineral. Mag.*, **35** (1965) 72.
- 8 R. Gopal, J.S. Rutherford und B.E. Robertson, *J. Solid State Chem.*, **32** (1980) 29.
- 9 N. Krishnamachari und C. Calvo, *Can. J. Chem.*, **48** (1970) 881.
- 10 N. Krishnamachari und C. Calvo, *Acta Crystallogr.*, **B29** (1973) 2611.
- 11 B. Jasper-Tönnies und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, **517** (1984) 161.
- 12 S.J. Poulsen und C. Calvo, *Canad. J. Chem.*, **46** (1968) 917.
- 13 D. Osterloh und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- 14 G.M. Sheldrick, *SHELX-Program for Crystal Structure Determination*, Version 1.1., Cambridge, 1976.
- 15 Fa. Stoe und Cie, *Psi-scan Programm* EMPIR, Darmstadt, 1987.
- 16 C.K. Johnson, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, TN, 1965.
- 17 K.-B. Plötz, *Dissertation*, Universität Kiel 1982.