

Fehlgeordnete Bismutoxidphasen mit anti- α -Agl-Struktur

U. DELICAT, K. GRUBER, A. PÜTTNER, E. J. ZEHNDER,
UND M. TRÖMEL*

*Institut für Anorganische Chemie der J. W. Goethe-Universität,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt a.M. 50, Deutschland*

Received December 30, 1991; in revised form May 14, 1992; accepted May 20, 1992.

Highly disordered bismutates of sodium, potassium, strontium, lead, and manganese with anti- α -Agl structure and a barium bismutate with related structure were obtained at room temperature by quenching. The alkali bismutates are unstable and decompose within some hours. Antiglass disorder of the more stable phases was investigated by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. © 1993 Academic Press, Inc.

Einleitung

1986 bestimmten Graia, Conflant, Nowogrocki, Boivin und Thomas (1) die Struktur eines Cadmium-Bismut-Oxids der Zusammensetzung $\text{Cd}_{0.42}\text{Bi}_{1.58}\text{O}_{2.79}$ als anti- α -Agl-Typ (2). Sie erwähnten weitere Phasen dieser Struktur in den Systemen Bi_2O_3 -CaO (3) und Bi_2O_3 -PbO (4). Auch für das System Bi_2O_3 -SrO wird über eine entsprechende Hochtemperaturphase berichtet (5). Bei der Suche nach nichtstöchiometrischen Phasen, die Antiglas-Fehlordnung (6) aufweisen, fanden wir Natrium-, Kalium-, und Mangan-Bismutate mit dieser Struktur und

konnten das kubische Sr-Bi-Oxid sowie das Pb-Bi-Oxid, das als nicht abschreckbar bezeichnet ist, bei Raumtemperatur erhalten, ebenso ein strukturell verwandtes Ba-Bi-Oxid. Die Fehlordnung in einem Teil dieser

Phasen wurde durch Ermittlung der Debye-Waller-Parameter und durch schwingungsspektroskopische Untersuchung charakterisiert.

Experimentelles

Alle beschriebenen Oxide wurden durch Abschrecken kleiner Proben erhalten. Für die Bismutate der Erdalkalien, des Bleis und Mangans wurden entsprechende Mischungen von Bi_2O_3 mit Erdalkalicarbonaten, PbO bzw. MnO_2 in Platinschiffchen geschmolzen und in Eiswasser abgeschreckt. Die Temperaturen für das Aufschmelzen betragen:

$\text{Sr}_{0.67}\text{Bi}_{1.33}\text{O}_{2.67}$	1300°C
$\text{Ba}_{0.42}\text{Bi}_{1.58}\text{O}_{2.79}$	1100°C
$\text{Pb}_{0.77}\text{Bi}_{1.23}\text{O}_{2.61}$	1150°C
$\text{Mn}_{0.31}\text{Bi}_{1.69}\text{O}_{2.85+x}$	1100°C

Die Zusammensetzungen der nichtstöchiometrischen Phasen sind aus den Einwagen

*Autor, an den Zuschriften zu richten sind.

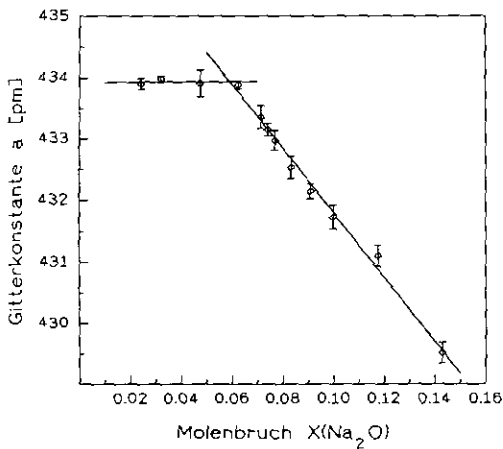


ABB. 1. Gitterkonstanten der Natriumbismutate in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

berechnet und auf jeweils zwei Metallatome in der kubisch-innenzentrierten Zelle umgerechnet, so daß das Sauerstoffdefizit (als Differenz zu 3) unmittelbar aus der Formel hervorgeht. Mangan ist dabei als zweiwertig angenommen. $\text{Sr}_{0.67}\text{Bi}_{1.33}\text{O}_{2.67}$, $\text{Ba}_{0.42}\text{Bi}_{1.58}\text{O}_{2.79}$ und ein Natriumbismutat der Zusammensetzung $\text{Na}_{0.15}\text{Bi}_{1.85}\text{O}_{2.85}$ wurden nach Bunsen (Auflösen in HCl, Abdestillieren des entstandenen Chlors in KI-Lösung und Titration mit Thiosulfat) auf "aktiven Sauerstoff" analysiert. Bi^{5+} konnte hierbei in keinem Fall nachgewiesen werden.

Die instabilen und wasserempfindlichen Alkalibismutate bildeten sich, wenn Mischungen von Bi_2O_3 mit Na_2CO_3 bzw. K_2CO_3 in Goldschiffchen 30 Minuten auf 790°C erhitzt und anschließend in flüssigem Stickstoff abgeschreckt wurden. Diese Phasen zerfallen im Verlauf weniger Stunden. Dabei ändert sich die Farbe der Proben deutlich von goldgelb nach hellocker. Wegen dieses raschen Zerfalls mußte die Röntgenbeugungsuntersuchung innerhalb von 30 Minuten nach dem Abschrecken ausgeführt werden.

Für die röntgenographische Untersuchung dienten Pulverdiffraktometer Rigaku

SG9R bzw. Siemens D 5000 mit nickelgefilterter CuK_α -Strahlung.

Raman-Spektren wurden mit einem modifizierten Coderg-Spektrometer T 800 aufgenommen.

Ergebnisse

Zusammensetzungen und Gitterkonstanten homogener kubischer Phasen sind in Tabelle I zusammengestellt. Die Zusammensetzungen, bei denen die Natriumbismutat-Phasen entstehen, wurden eingehender untersucht. In dem Intervall, das durch die obigen Zusammensetzungen charakterisiert ist, ändert sich die Gitterkonstante der röntgenographisch reinen Phasen linear mit dem Molenbruch x (Abb. 1). Die Gitterkonstanten entsprechen der Beziehung

$$a \text{ (pm)} = 437.2 - 54x.$$

Nach Versuchen mit Mischungen, die Bismut und Kalium im Verhältnis von 6 : 1 bis 16 : 1 enthielten, fand sich ebenfalls die kubische Phase. Gitterkonstanten zwischen 435.9 und 437.8 pm zeigen an, daß die Zusammensetzung dieser Phase variabel ist.

Die Röntgenbeugungsdaten der stabileren Erdalkali- und Blei-Phasen wurden aufgrund des Strukturmodells für $\text{Cd}_{0.42}\text{Bi}_{1.58}\text{O}_{2.79}$ (I) ausgewertet. Dabei ergaben sich für $\text{Sr}_{0.67}\text{Bi}_{1.33}\text{O}_{2.67}$ und $\text{Pb}_{0.77}\text{Bi}_{1.23}\text{O}_{2.61}$ ungewöhnlich hohe Debye-Waller-Parameter der Schweratome, für $\text{Ba}_{0.42}\text{Bi}_{1.58}\text{O}_{2.79}$ dagegen ein kleiner, nicht signifikant von Null verschiedener Wert (Tabelle II). Die Debye-Waller-Parameter der Sauerstoffatome konnten aufgrund der Röntgendaten nicht bestimmt werden. Die Zusammenstellung der Reflexintensitäten (Tabelle III) läßt in den meisten Fällen einen raschen Abfall mit dem Beugungswinkel erkennen, nicht jedoch für $\text{Ba}_{0.42}\text{Bi}_{1.58}\text{O}_{2.79}$. Elektronenbeugungsaufnahmen dieser Phase zeigen neben den Hauptreflexen des kubisch-innenzentrierten Git-

TABELLE I
ZUSAMMENSETZUNG UND EIGENSCHAFTEN REPRÄSENTATIVER PHASEN MIT
KUBISCH-INNENZENTRIERTER STRUKTUR

Formel	Atomverhältnis Metall: Bi	Farbe	<i>a</i> (pm) ±0.1
$\text{Sr}_{0.67}\text{Bi}_{1.33}\text{O}_{2.67}$	0.5	bläßgelb	434.4
$\text{Ba}_{0.42}\text{Bi}_{1.58}\text{O}_{2.79}$	0.269	rot	437.0
$\text{Pb}_{0.77}\text{Bi}_{1.23}\text{O}_{2.61}$	0.624	gelb	435.7
$\text{Mn}_{0.31}\text{Bi}_{1.69}\text{O}_{2.85}$	0.185	dunkelbraun	433.8
$\text{Na}_{0.13}\text{Bi}_{1.87}\text{O}_{2.87}$	0.067	goldgelb	433.9
$\text{Na}_{0.29}\text{Bi}_{1.71}\text{O}_{2.71}$	0.167	goldgelb	429.5
$\text{K}_{0.17}\text{Bi}_{1.83}\text{O}_{2.83}$	0.091	goldgelb	437.1

ters schwache Reflexe, die auf eine inkommensurable Überstruktur hindeuten. $\text{Ca}_{0.80}\text{Bi}_{1.20}\text{O}_{2.60}$, dessen anti- α -AgI-Struktur auch durch Neutronenbeugung untersucht wurde (7), läßt entsprechende Überstrukturreflexe nicht erkennen.

Die Raman-Spektren der Erdalkali- und Bleibismutate sind in Abb. 2 wiedergegeben. Sie zeigen ausnahmslos nur wenige, zumeist sehr breite Banden, wie sie charakteristisch für Gläser, aber auch für stark fehlgeordnete Phasen sind.

Diskussion

Phasen der hier interessierenden Art konnten mit ein- und zweiwertigen Ionen erhalten werden, die größere Ionenradien aufweisen (zwischen 83 und 138 pm nach Shannon (8), Mangan als zweiwertig angenommen). Die Situation ist hier ähnlich wie im Falle der Tellurat-Antiglas-Phasen mit Fluorit-Struktur, wo die Ionengröße eher als die Wertigkeit für das Auftreten solcher Phasen maßgeblich zu sein scheint (6).

Antiglas-Fehlordnung wurde Festkörpern zugeschrieben, welche (1) eine stark gestörte Nahordnung bzw. von Atom zu Atom wechselnde Koordination bei bestehender (statistischer) Fernordnung aufweisen oder (2) im Beugungsversuch die

scharfen Reflexe kristalliner Stoffe, im Schwingungsspektrum dagegen die Merkmale von Gläsern zeigen (6).

In $\text{Ba}_{0.42}\text{Bi}_{1.58}\text{O}_{2.79}$, dessen Raman-Spektrum dem anderer Antigläser entspricht (Abb. 2), haben die Schweratome nicht die hohen Debye-Waller-Parameter, die bei den meisten Antiglas-Phasen gefunden werden. Die breiten Banden im Raman-Spektrum zeigen die variable Koordination um die Bismutatome an. Das Fehlen der hohen Debye-Waller-Parameter bei dem Barium-Bismut-Oxid ist möglicherweise mit der Überstruktur verknüpft, die bisher nur in der Elektronenbeugung in Erscheinung trat. Wegen dieser kann seine Struktur nicht als anti- α -AgI-Typ aufgefaßt werden, und eine Überstruktur im Sauerstoffteilgitter wäre

TABELLE II

DEBYE-WALLER-PARAMETER DER SCHWERATOME IN ERDALKALIBISMUTATEN MIT KUBISCH-INNENZENTRIERTER STRUKTUR (FEHLER FÜR DIE JEWEILS LETZTE STELLE IN KLAMMERN)

Formel	$B_{(x, \text{Bi})}$ (Å^2)
$\text{Sr}_{0.67}\text{Bi}_{1.33}\text{O}_{2.67}$	5.8(3)
$\text{Ba}_{0.42}\text{Bi}_{1.58}\text{O}_{2.79}$	0.3(2)
$\text{Pb}_{0.77}\text{Bi}_{1.23}\text{O}_{2.61}$	3.8(6)

TABELLE III
RÖNTGENBEUGUNGS-INTENSITÄTEN DER BISMUTAT-PHASEN

<i>hkl</i>	Sr-Bi	Ba-Bi	Pb-Bi	Mn-Bi	Na-Bi (1:15)	Na-Bi (1:6)	K-Bi (1:11)
110	100	100	100	100	100	100	100
200	16.4	24.0	21.0	14.6	15.5	14.1	17.5
211	26.0	49.5	46.8	15.9	20.8	18.7	26.2
220	6.4	15.5	9.3	3.3	4.9	3.7	6.6
310	5.9	18.7	9.1	2.1	3.8	3.3	5.2
222	0.8	4.0	1.8	1.1	2.4	2.2	1.6
321	4.0	23.0	8.2	1.7	3.3	2.7	3.4
400	—	2.8	—	—	—	—	—
411,	1.3	11.2	2.1	1.4	2.1	1.8	1.3
330							
420	0.5	8.9	1.1	0.3	0.6	0.7	0.3

eine mögliche Erklärung für die vielfältige Sauerstoffkoordination der Bismutatome.

Ein wesentliches Merkmal der Antiglas-Fehlordnung, ihre statische Natur, ist für die hier beschriebenen Phasen nicht nach-

gewiesen, aber wahrscheinlich, da sie für das strukturgleiche $\text{Ca}_{0.80}\text{Bi}_{1.20}\text{O}_{2.60}$ sichergestellt ist (7).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

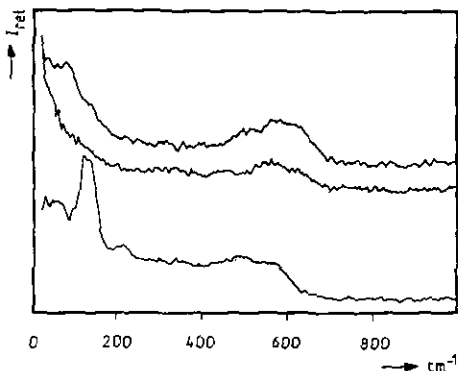


ABB. 2. Raman-Spektren von $\text{Sr}_{0.67}\text{Bi}_{1.33}\text{O}_{2.67}$, $\text{Ba}_{0.42}\text{Bi}_{1.58}\text{O}_{2.79}$ und $\text{Pb}_{0.77}\text{Bi}_{1.23}\text{O}_{2.61}$ (von oben nach unten).

Literatur

1. T. GRAIA, P. CONFLANT, G. NOWOGROCKI, J. C. BOIVIN, UND D. THOMAS, *J. Solid State Chem.* **63**, 160 (1986).
2. A. F. WRIGHT UND B. E. F. FENDER, *J. Phys. C*, 2261 (1977).
3. P. CONFLANT, J. C. BOIVIN, UND D. THOMAS, *J. Solid State Chem.* **18**, 153 (1976).
4. F. HONNART, J. C. BOIVIN, D. THOMAS, UND E. J. DE VRIES, *Solid State Ionics* **9-10**, 921 (1983).
5. R. GUILLERMO, P. CONFLANT, J. C. BOIVIN, UND D. THOMAS, *Rev. Chim. Miner.* **15**, 153 (1978).
6. M. TRÖMEL, *Z. Kristallogr.* **183**, 15 (1988).
7. P. HOFER, Dissertation Frankfurt a.M. (1991).
8. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).