

Eine neue Verbindung der Zusammensetzung $9 \text{ BaNiO}_2 \cdot 2 \text{ BaCO}_3$

Von

K. Torkar, H. Krischner und E. Will

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
in Graz

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Februar 1969)

Bei der Reaktion von BaCO_3 mit NiO bildet sich unter bestimmten Bedingungen ein kristallines Pulver der Zusammensetzung $9 \text{ BaNiO}_2 \cdot 2 \text{ BaCO}_3$. Die Verbindung zeigt scharfe Röntgeninterferenzen, die sich kubisch indizieren lassen. Es wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht sowie Elektronenstrahlfeinbereichsbeugungen durchgeführt. Das IR-Spektrum wurde aufgenommen und die magnetische Suszeptibilität bestimmt.

A New Compound $9 \text{ BaNiO}_2 \cdot 2 \text{ BaCO}_3$

During the reaction of BaCO_3 with NiO under special conditions a crystalline powder with the composition $9 \text{ BaNiO}_2 \cdot 2 \text{ BaCO}_3$ is formed. This compound shows clear X-ray patterns which can be indexed using a cubic cell. Electron microscopic investigations have been carried out and selected area diffraction patterns have been taken. The IR-spectrum and the magnetic susceptibility have been proved.

Einleitung

Bei der Reaktion von BaCO_3 mit NiO im Molverhältnis 1 : 1 bildet sich im Vakuum (< 1 Torr) ab etwa 900°C eine Verbindung der Zusammensetzung BaNiO_2 , die von Lander¹ beschrieben wurde. Harwood² stellte BaNiO_2 auf ähnliche Weise her, wies aber auf das Auftreten zusätz-

¹ J. J. Lander, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2450 (1951).

² M. G. Harwood, N. Herzfeld und S. L. Martin, Trans. Faraday Soc. **46**, 650 (1950).

licher Röntgeninterferenzen einer unbekanntten Verbindung hin. Allerdings wurde diese von ihm nicht weiter untersucht. Da auch bei unseren Versuchen zur Darstellung von BaNiO_2 aus $\text{BaCO}_3 + \text{NiO}$ Röntgeninterferenzen einer unbekanntten Substanz (**X**) auftraten, war es das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Reaktionsbedingungen, unter denen **X** auftritt, festzulegen und die Verbindung genauer zu charakterisieren.

Versuche mit der Röntgenheizkammer

Um die Bildungsbedingungen der unbekanntten Verbindung **X** festzulegen, wurden Versuche mit einer Hochtemperaturkammer (*HTK*) zum Röntgendiffraktometer angestellt. Es fand die von *Ebel*³ beschriebene Anordnung Verwendung. Das Präparat wurde in dünner Schicht auf ein Pt-Band aufgetragen und dieses durch Widerstandsheizung erhitzt. Die Versuche konnten im Vak. oder in beliebiger Gasatmosphäre durchgeführt werden.

Als Ausgangsmaterial fanden Mischungen von BaCO_3 (Merck p. a.) und NiO (grün) im Molverhältnis 1:1 Verwendung, die durch mehrstündiges Mahlen in einer Kugelmühle unter Aceton homogenisiert wurden. Beim Erhitzen dieser Mischung im Vak. (< 1 Torr) auf 760° C zerfiel das BaCO_3 zu BaO und CO_2 , jedoch reagierte das gebildete BaO bei dieser Temperatur noch nicht mit NiO. Die Reaktion zu BaNiO_2 setzte ab etwa 900° ein, verlief aber auch bei 1100° in der *HTK* nicht vollständig.

Um ein homogeneres und reaktionsfähigeres Ausgangsmaterial zu erhalten, wurden die eingangs beschriebenen Mischungen von BaCO_3 und NiO im Vakuumofen bei 1100° C zu BaNiO_2 umgesetzt. Das BaNiO_2 wurde in der *HTK* auf das Pt-Band aufgetragen und unter CO_2 -Atmosphäre ($P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$) auf 940° erhitzt. Unter diesen Bedingungen zerfällt BaNiO_2 quantitativ zu BaCO_3 und NiO. Das entstehende Gemenge ist homogener und reaktionsfreudiger als die ursprünglich eingesetzte Mischung und wird zum Unterschied von dieser mit einem * bezeichnet.

Evakuiert man bei einer Temperatur von 940° C die *HTK*, in der sich das aktive Gemenge * (BaCO_3 und NiO) befindet, so zerfällt das BaCO_3 und die Reaktion mit NiO setzt ein. Wird das Reaktionsprodukt sofort nach der vollständigen Zersetzung des BaCO_3 abgeschreckt (dieser Zeitpunkt kann in der *HTK* durch Beobachtung eines BaCO_3 -peaks einfach festgestellt werden), so bildet sich die Verbindung **X**, vermengt mit etwas NiO. Wird die Reaktion nach der Zersetzung des BaCO_3 weiterlaufen gelassen, so entsteht in zunehmender Menge BaNiO_2 .

Darstellung der Verbindung im Röhrenofen

Zur Darstellung größerer Mengen von **X** wurden die weiteren Versuche in einem Vakuum-Röhrenofen durchgeführt. Um das Abschrecken des

³ *H. Ebel* und *W. Novak*, Acta Phys. Austr. **24**, 161 (1966). Das Hochtemperaturgoniometer wird kommerziell von der Fa. Paar in Graz hergestellt.

Reaktionsproduktes im Vakuum zu ermöglichen, wurde eine Vorrichtung angebracht, die ein rasches Entfernen der Probe aus der Heizzone ermöglicht. Es wurde festgestellt, daß die Bildung von **X** begünstigt wird, wenn während der Reaktion ein geringer CO_2 -Druck vorhanden ist. Es wurde daher, nachdem sich der Hauptteil des BaCO_3 zersetzt hatte, mittels eines Schlitzhahnes und einer Kapillare CO_2 in den Reaktionsraum einströmen gelassen und ein konstanter Druck von 1,1 Torr CO_2 eingestellt.

Um möglichst NiO-freies **X** zu erhalten, wurden Ausgangsmischungen verschiedener Zusammensetzung verwendet. Die reinsten Präparate wurden erhalten, wenn Ausgangsmischungen* von $\text{BaCO}_3 + \text{NiO}$ im Molverhältnis 5 : 4 bzw. 11 : 9 Verwendung fanden. Als optimale Darstellungstemperatur erwies sich 1010°C .

Nach einer Reaktionszeit von 6 Stunden unter konstantem CO_2 -Druck wurde das Reaktionsprodukt abgeschreckt und unter Luftabschluß aufbewahrt.

Eigenschaften

X entsteht als schwarzer, spröder Reaktionskuchen, der beim Zerreiben rostrot erscheint. Beim Stehen an Luft werden rasch Feuchtigkeit und CO_2 absorbiert, wobei sich die Produkte zu Ba-Hydroxiden, zu BaCO_3 und zu NiO zersetzen.

Die Präparate lösen sich in Wasser, wobei BaCO_3 und NiO im Rückstand bleiben.

In verd. HCl ist **X** unter starker CO_2 -Entwicklung leicht löslich. *HTK*-Versuche zeigten, daß **X** bei 500° in reinem Sauerstoff nicht oxydiert wird, während sich BaNiO_2 unter diesen Bedingungen quantitativ zu BaNiO_3 umwandelt. Ab etwa 700° entsteht aus **X** in Sauerstoff BaNiO_3 und etwas BaCO_3 .

Mit CO_2 setzt sich **X** bei erhöhter Temperatur leicht zu $\text{BaCO}_3 + \text{NiO}$ um.

IR-Untersuchungen

Um festzustellen, ob das beim Lösen in HCl entstehende CO_2 von BaCO_3 -Resten oder von **X** stammt, wurden IR-Aufnahmen im Bereich von $1800\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$ angefertigt. In Abb. 1 sind die IR-Aufnahmen von **X** und von BaCO_3 gegenübergestellt. Aus diesen Aufnahmen geht klar hervor, daß der CO_2 -Gehalt der Präparate nicht auf eine Beimengung von BaCO_3 zurückzuführen ist.

Röntgenographische Untersuchungen

Die Substanz **X** zeigt eine Vielzahl scharfer Röntgeninterferenzen, die sich im Bereiche von Zimmertemperatur bis zu 1000° nicht wesentlich

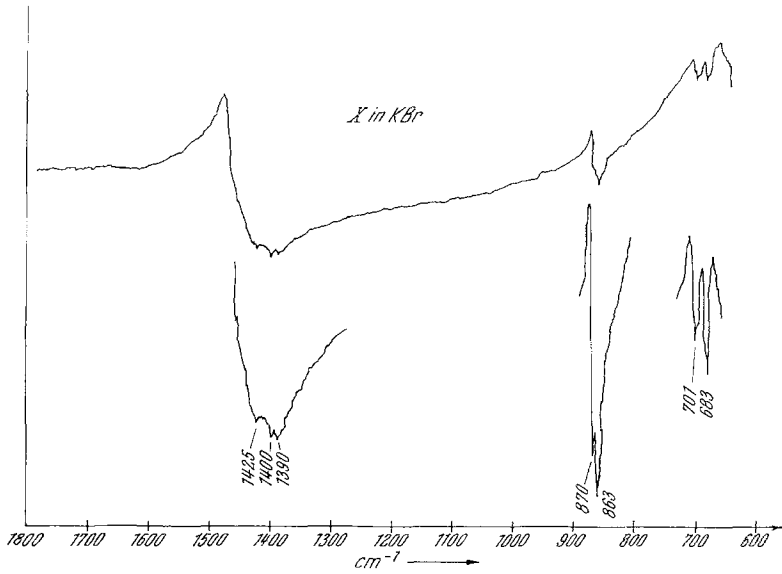


Abb. 1 a

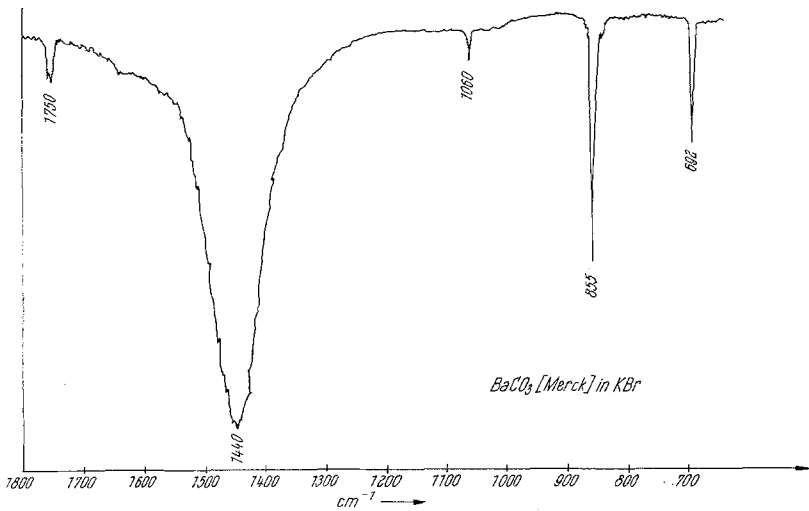


Abb. 1 b

Abb. 1. IR-Aufnahmen von BaCO_3 und X

verändern. Die Röntgenaufnahmen lassen sich, wie man aus Tab. 1 entnehmen kann, kubisch indizieren, wenn eine Gitterkonstante von

Tabelle 1. Röntgendaten der Verbindung $9 \text{ BaNiO}_2 \cdot 2 \text{ BaCO}_3$

$d, \text{ \AA}$	Int.	$h \ k \ l$	$\sin^2 \vartheta_{\text{beob.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$
12,898	5	1 1 0	0,00357	0,00364
9,040	5	2 0 0	0,00726	0,00728
6,413	5	2 2 0	0,01443	0,01456
5,713	5	3 1 0	0,01818	0,01820
5,212	5	2 2 2	0,02185	0,02184
4,845	5	3 2 1	0,02529	0,02548
4,515	6	4 0 0	0,02912	0,02912
4,257	8	3 3 0	0,03274	0,03276
4,038	6	4 2 0	0,03641	0,03640
3,848	5	3 3 2	0,04009	0,04004
3,683	5	4 2 2	0,04376	0,04368
3,542	6	4 3 1	0,04731	0,04732
3,300	7	5 2 1	0,05450	0,05460
3,196	13	4 4 0	0,05811	0,05824
3,098	77	4 3 3	0,06185	0,06188
3,006	100	6 0 0	0,06568	0,06552
2,929	61	6 1 1	0,06918	0,06916
2,857	12	6 2 0	0,07277	0,07280
2,724	5	6 2 2	0,07995	0,08008
2,665	5	6 3 1	0,08354	0,08372
2,608	16	4 4 4	0,08725	0,08736
2,555	7	5 5 0	0,09093	0,09100
2,507	5	6 4 0	0,09447	0,09464
2,460	15	5 5 2	0,09807	0,09828
2,409	6	6 4 2	0,10226	0,10192
2,373	5	7 3 0	0,10546	0,10556
2,296	24	6 5 1	0,11265	0,11284
2,260	10	8 0 0	0,11625	0,11648
2,225	28	5 5 4	0,11980	0,12012
2,190	5	8 2 0	0,12380	0,12376
2,130	28	6 6 0	0,13078	0,13104
2,099	20	7 5 0	0,13465	0,13468
2,074	11	6 6 2	0,13804	0,13832
2,048	6	7 5 2	0,14155	0,14196
2,022	5	8 4 0	0,14521	0,14560
1,995	5	9 1 0	0,14930	0,14924
1,948	21	6 5 5	0,15646	0,15652
1,928	5	6 6 4	0,15977	0,16016
1,905	13	9 3 0	0,16349	0,16380
1,865	5	7 6 3	0,17066	0,17108
1,825	32	7 7 0	0,17834	0,17836
1,810	5	8 6 0	0,18129	0,18200
1,790	8	7 7 2	0,18535	0,18564
1,772	5	8 6 2	0,18910	0,18928
1,755	16	9 5 0	0,19286	0,19292
1,723	11	7 6 2	0,19979	0,20020
1,693	7	7 7 4	0,20696	0,20748
1,679	5	10 4 0	0,21051	0,21112

Fortsetzung (Tabelle 1)

$d, \text{Å}$	Int.	$h k l$	$\sin^2 \vartheta_{\text{beob.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$
1,664	9	9 6 1	0,21429	0,21476
1,637	5	8 7 3	0,22149	0,22204
1,610	6	9 6 3	0,22878	0,22932
1,598	5	8 8 0	0,23246	0,23296
1,585	5	9 7 0	0,23615	0,23660
1,573	5	8 8 2	0,23987	0,24024
1,562	16	7 7 6	0,24340	0,24388
1,538	6	8 7 5	0,25076	0,25116
1,517	5	9 6 5	0,25798	0,25844
1,505	5	8 8 4	0,26181	0,26208
1,496	5	9 7 4	0,26527	0,26572
1,486	6	12 2 0	0,26874	0,26936
1,476	11	10 5 5	0,27262	0,27300
1,466	5	10 6 4	0,27613	0,27664
1,458	5	9 8 3	0,27925	0,28028
1,438	7	10 7 1	0,28712	0,28756
1,430	5	12 4 0	0,29028	0,29120
1,421	5	8 7 7	0,29424	0,29484
1,412	5	8 8 6	0,29783	0,29848
1,396	5	10 8 2	0,30464	0,30576
1,387	5	9 8 5	0,30866	0,30940
1,379	5	10 6 6	0,31230	0,31304
1,371	5	10 7 5	0,31593	0,31668
1,364	5	12 4 4	0,31919	0,32032
1,355	5	9 9 4	0,32327	0,32396
1,348	5	10 8 4	0,32694	0,32760
1,340	6	10 9 1	0,33064	0,33124
1,334	5	12 6 2	0,33410	0,33488
1,326	5	11 7 3	0,33804	0,33852
1,311	5	10 9 3	0,34507	0,34580
1,299	10	9 8 7	0,35215	0,35308

$a = 18,08 \text{ Å}$ gewählt wird. Als Verunreinigung konnten röntgenographisch nur bei sehr lange belichteten Guinieraufnahmen die stärksten Interferenzen von BaCO_3 und NiO gerade noch nachgewiesen werden. Die Summe dieser beiden Verunreinigungen beträgt auf Grund röntgenographischer Vergleichsaufnahmen sowie analytischer Untersuchungen weniger als 5 Gew. %.

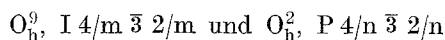
Folgende Bedingungen ergaben sich für das Auftreten von Röntgeninterferenzen:

$$hkl: h + k + l = 2n$$

$$hhl: l = 2n$$

$$okl: k + l = 2n.$$

Die beobachteten Auslöschungen sind für zwei mögliche Raumgruppen charakteristisch:



Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und der Dichte; Aufstellen einer Formel

Für die chem. Analyse wurden die Substanzen in verd. HCl gelöst, das Ba als Sulfat, das Ni mittels Dimethylglyoxim und das CO_2 durch Absorption (Na-Asbest) bestimmt. Der Sauerstoff wurde als Rest berechnet.

Da die Jodstärke-Reaktion auf höherwertiges Nickel bei den meisten Präparaten negativ verlief, liegt das Ni in der Verbindung X nur in zweiwertiger Form vor.

Die Dichte wurde in einem Vakuumpyknometer mittels einer Petroleumfraktion bestimmt und ergab einen Wert von $\rho = 5,65 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$.

Aus den in Tab. 2 zusammengestellten Analysenergebnissen wären zwei mögliche Formeln vorzuschlagen: $4 \text{ BaNiO}_2 \cdot \text{BaCO}_3$ oder $9 \text{ BaNiO}_2 \cdot 2 \text{ BaCO}_3$.

Tabelle 2. Analysenergebnisse

Analysenwerte I	Analysenwerte II (korr.)	berechnet $9 \text{ BaNiO}_2 \cdot 2 \text{ BaCO}_3$	berechnet $4 \text{ BaNiO}_2 \cdot \text{BaCO}_3$
Ba 61,28%	61,69%	61,74%	61,89%
Ni 21,62%	21,77%	21,59%	21,16%
CO_2 4,25%	3,60%	3,60%	3,97%
O 12,85%	12,94%	13,07%	12,98% (als Rest)

Die Analysenwerte II wurden aus den Analysenwerten I errechnet, indem die mittels röntgenographischer und analytischer Verfahren bestimmte Menge von Verunreinigungen, die aus NiO und BaCO_3 in einer Gesamtmenge von 4,40 Gew. % bestanden, berücksichtigt wurden.

Für die Formel $4 \text{ BaNiO}_2 \cdot \text{BaCO}_3$ beträgt die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle (berechnet aus dem Vol. der Zelle, dem Molekulargewicht und der Dichte) $N = 18$. In einer Elementarzelle wären 90 Ba-, 72 Ni-, 198 O- und 18 C-Atome anzuordnen. Die verfügbaren Punktlagen in den beiden zur Diskussion stehenden Raumgruppen lassen aber die oben genannte Zusammensetzung als sehr unwahrscheinlich erscheinen.

Für die Zusammensetzung: $9 \text{ BaNiO}_2 \cdot 2 \text{ BaCO}_3$ beträgt die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle $N = 8$. In der Elementarzelle befinden sich 88 Ba, 72 Ni, 192 O und 16 C. Die Anordnung dieser Atome erscheint in beiden angegebenen Raumgruppen einfach zu verwirklichen, weshalb die letztere Formel als richtig angesehen wird.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen

In Abb. 2 ist die elektronenmikroskopische Aufnahme eines Teilchens von **X** zu sehen. Bei allen Präparaten waren eine Anzahl würfelförmiger Kristalle zu erkennen, doch waren stets auch Bereiche ohne ausgeprägte Struktur vorhanden. In Abb. 3 ist das Beugungsbild eines in Abb. 2 gezeigten Teilchens wiedergegeben. Es wurden Beugungsbilder verschiedener

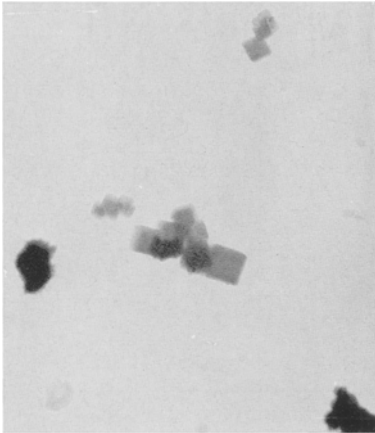


Abb. 2.

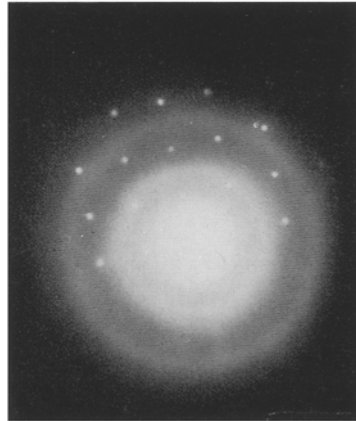


Abb. 3.

Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von **X**, 20 000fach

Abb. 3. Elektronenstrahlfeinbereichsbeugung von **X**, [001]

Kristallzonen aufgenommen. Sämtliche Beugungsbilder ließen sich unter Zugrundelegung der röntgenographisch bestimmten Gitterkonstante von $a = 18,08 \text{ \AA}$ interpretieren. Als Eichsubstanz wurde Ag verwendet.

Magnetische Messungen

Die Feldstärkenabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität wurde bis 5000 Gauß mittels der Guy-Methode bei 20° C gemessen. Es konnte keine Feldstärkenabhängigkeit festgestellt werden. Die Grammsuszeptibilität χ_g beträgt $1,55 \pm 0,02 \cdot 10^{-6} \text{ emu/g}$. Der für den Diamagnetismus korrigierte Wert der molaren Suszeptibilität χ_{mol} wurde zu $4440 \pm 50 \cdot 10^{-6} \text{ emu/mol}$ berechnet.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an der Forschungsstelle für Elektronenmikroskopie der Techn. Hochschule Graz durchgeführt. Frau *E. Andree* möchten wir für ihre Hilfe bei den elektronenmikroskopischen Arbeiten danken. Herrn Dr. *F. Höfler* danken wir für seine Unterstützung bei den IR-Aufnahmen.