

**Ein Beitrag zur Kristallchemie der Kobaltoxonioabate:
CoNb₂O₆ mit Rutilstruktur**

Kurze Mitteilung

Ulrich Lehmann und Hanskarl Müller-Buschbaum*

Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel,
D-2300 Kiel, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 2. Juni 1980. Angenommen 23. Juni 1980)

About the Crystal Chemistry of Oxocobaltates: CoNb₂O₆ with Rutile Structure

(Short Communication)

CoNb₂O₆ can be prepared by reaction of stoichiometric amounts of CoO (thermal decomposition of cobalt oxalate) and Nb₂O₅ in argon-atmosphere up to 1,400 °C. The isolated red-brown single crystals have tetragonal symmetry ($a = 472.6$; $c = 305.4$ pm; space group $P4_2/mnm-D_{4h}^{14}$). Electron probe microanalysis of the single crystals verifies the composition Co_{0.33}Nb_{0.67}O₂. Co²⁺ and Nb⁵⁺ occupy statistically the metal positions of the rutil-type structure. The differences between Co_{0.5}Nb_{0.5}O₂ (CoNbO₄ ≡ AlNbO₄-type) and Co_{0.33}Nb_{0.67}O₂ (CoNb₂O₆) are discussed.

(Keywords: Cobalt; Crystal Structure; Niobium; Oxygen; X-Ray)

Einführung

Die Verbindungsbildung zwischen Nb₂O₅ mit Oxiden des Kobalts wurde mehrfach untersucht. *Goldschmidt*¹ beschreibt eine Verbindung der Zusammensetzung Co₃Nb₄O₁₄ (formal MO₂) mit Rutil- oder Columbitstruktur. *Burdese*, *Borlera* und *Rolando*² berichten über das System Nb₂O₅—CoO mit den drei temperaturabhängigen Modifikationen α-CoNb₂O₆, β-CoNb₂O₆ und β'-CoNb₂O₆. Die α-Form gehört zur Rutilstruktur. *Felten*, *Sprang* und *Rosen*³ erhalten aus CoO und Nb₂O₅ bei 1000—1450 °C unter Argonatmosphäre CoNb₂O₆ mit Rutil- und Columbitstruktur. Welche der beiden Kristallstrukturen gebildet wird, hängt nach Angabe der Autoren von den Reaktionstemperaturen und der Atmosphäre über den reagierenden Oxiden ab. Eigene Versuche an Einkristallen zeigen, daß unter Wahrung der Oxidationsstufe Co²⁺, CoO und Nb₂O₅ in einsichtiger Weise CoNb₂O₆ mit Columbitstruktur

bilden. Soll jedoch eine Verbindung vom Rutiltyp dargestellt werden, so muß diese die Zusammensetzung MO_2 ($M = 1/3 \text{ Co} + 2/3 \text{ Nb}$), d. h. $\text{Co}_{0,33}\text{Nb}_{0,67}\text{O}_2$ besitzen. Es kann sich jedoch, wie eigene Versuche zeigen⁴, auch unter Oxidation von Co^{2+} zu Co^{3+} eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Co}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_2$ (CoNbO_4) bilden, die nicht nur wie bisher beschrieben⁴ zum AlNbO_4 -Typ gehört, sondern ebenfalls im Rutil-Gitter kristallisieren könnte. Es gibt demnach zwei mögliche statistische Metallverteilungen im Rutil-Gitter, die mit $\text{Co}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_2$ und $\text{Co}_{0,33}\text{Nb}_{0,67}\text{O}_2$ beschrieben werden können. Diesem Problem wird in keiner der bisher veröffentlichten Arbeiten Rechnung getragen.

Präparation und röntgenographische Untersuchung von Einkristallen der Zusammensetzung CoNb_2O_6

Reaktionsfähiges Kobaltoxid, das durch thermischen Abbau von Kobaltoxalat erhalten wird, setzt sich mit Nb_2O_5 (Merck-Optipur) zu CoNb_2O_6 um. Zur Darstellung von Einkristallen wird Kobaltoxalat mit Nb_2O_5 innig vermischt und unter Argonatmosphäre langsam auf 1400°C erhitzt. Das zu einer Tablette verpreßte Substanzgemisch beginnt in diesem Temperaturbereich zu schmelzen. Es ist ratsam, den Preßling nur teilweise aufzuschmelzen, da sonst eine Reaktion mit dem Korundschiffchen einsetzt. Aus dem erhaltenen Schmelzregulus lassen sich rotbraune Einkristalle isolieren. Diese wurden mit modernen röntgenographischen Methoden untersucht.

Aus Film- und Diffraktometermessungen (Zweikreisdiffraktometer STOE STADI 2) wurden die Gitterkonstanten der tetragonalen Elementarzelle zu

$$a = 472,6 \qquad c = 305,4 \text{ pm}$$

bestimmt.

Für die Verfeinerung der Atomparameter wurde die für den Rutiltyp charakteristische Raumgruppe $D_{4h}^{14}-P4_2/\text{mm}$ verwendet. Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der Atomparameter und isotropen Temperaturfaktoren. Der Gütefaktor für 184 symmetrieunabhängige Reflexe beträgt ohne weitere Korrekturen $R = 0,066$. Die sich aus diesen Parametern ergebenden Abstände betragen: d_{Me-O} : 202,1 pm. ($2 \times$), d_{Me-O} : 201,9 pm ($4 \times$).

Tabelle 1. Atomparameter für CoNb_2O_6 . In der Raumgruppe $D_{4h}^{14}-P4_2/\text{mm}$ sind folgende Punktlagen besetzt:

Co/Nb	(2 a)	$x = 0$	$y = 0$	$z = 0$	$B = 1,01$
O	(4 f)	$x = 0,302$	$y = 0,302$	$z = 0$	$B = 0,55$

Diskussion der Untersuchungsergebnisse

Die röntgenographische Untersuchung der Einkristalle, die sich aus CoO und Nb_2O_5 darstellen lassen, zeigt, daß die hier untersuchte

Verbindung CoNb₂O₆ im Rutil-Gitter kristallisiert. Die Metallposition dieses Bautyps ist demnach statistisch mit Kobalt und Niob besetzt. Die Hauptschwierigkeit bei der vorliegenden Untersuchung besteht darin, daß allein über die Elektronendichte im Rutil-Gitter keine Aussage über den prozentualen Anteil an Co²⁺ und Nb⁵⁺ auf der Metallposition gemacht werden kann. Es kann sich somit um eine Verbindung der Formel Co_{0,33}Nb_{0,67}O₂ (CoNb₂O₆) oder einer oxidierten Form von Co³⁺ der Zusammensetzung Co_{0,5}Nb_{0,5}O₂ (CoNbO₄) handeln. Da aus der analytischen Untersuchung des gesamten Reaktionsansatzes nicht auf die Zusammensetzung des untersuchten Einkristalls zuverlässig genug geschlossen werden kann, mußten die Einkristalle mit Hilfe einer Elektronenstrahl-Mikrosonde* auf ihre Zusammensetzung hin analysiert werden. Die aus mehreren Messungen erhaltenen Werte lauten für Nb: 54,5%, Co: 17,3%, O: 28,2%, was direkt zu einer Zusammensetzung der Formel Co_{0,33}Nb_{0,67}O₂ führt.

Durch diese Untersuchung ist bewiesen, daß auch ohne Oxidation von Co²⁺ zu Co³⁺ unter Vorgabe einer Zusammensetzung, wie sie für die Columbitstruktur typisch ist, ein Aufbau im Rutiltyp erhalten wird. Tritt jedoch bei der Verbindungsbildung eine Oxidation zu Co³⁺ auf, so wird ungeachtet der vorgegebenen Zusammensetzung CoO:Nb₂O₅ eine Verbindung CoNbO₄ mit AlNbO₄-Struktur⁴ gebildet. Vorliegende Untersuchung zeigt auch, daß bei Ausschluß einer oxidierenden Atmosphäre nur in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur der Aufbau des geordneten Columbits zugunsten einer statistischen Metallverteilung im Rutiltyp verlassen wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung mit wertvollen Sachmitteln.

Alle Rechnungen wurden auf der Rechenanlage der Universität (PDP 10) ausgeführt.

Literatur

- ¹ H. J. Goldschmidt, *Metallurgia* **62**, 211 (1960).
- ² A. Burdese, M. L. Borlera und P. Rolando, *Atti Accad. Sci. Torino, Classe Sci. Fis., Mat. Nat.* **99**, 565 (1964).
- ³ E. J. Felten, P. G. Sprang und S. Rosen, *J. Amer. Ceram. Soc.* **49**, 273 (1966).
- ⁴ U. Lehmann und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

* Herrn Dr. D. Ackermann aus dem Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Kiel danken wir für die sehr wertvolle quantitative Untersuchung unserer Proben mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde.