

Ein neues Oxochromat: $\text{SrNi}_2\text{Cr}_8\text{O}_{15}$ vom Strukturtyp $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$

Ehler Cuno und Hanskarl Müller-Buschbaum *

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

A New Oxochromate: $\text{SrNi}_2\text{Cr}_8\text{O}_{15}$ of the $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$ Type

Summary. A new quaternary oxochromate(III) was prepared by solid state reaction. Single crystal X-ray investigations of $\text{SrNi}_2\text{Cr}_8\text{O}_{15}$ show that this compound belongs to the $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$ type. [Space group $D_{2h}^{18} - \text{Ccmb}$, $a = 10.042$; $b = 11.413$; $c = 9.260 \text{ \AA}$; $Z = 4$.] Ni^{2+} and Cr^{3+} occupy the octahedrally coordinated point positions statistically. The surrounding of Sr^{2+} is similar to the iso- and heteropolyacids.

Keywords. Strontium; Nickel; Chromium; Oxygen; Crystal structure.

Einleitung

Quaternäre Oxometallate mit dreiwertigem Chrom sind relativ selten. Beschränkt man diese Einführung auf Verbindungen mit Strontium, so wurde 1960 über $\text{Sr}_2\text{CrNbO}_6$ [1—3] berichtet. Gleiche Zusammensetzung und damit ebenfalls Perowskitstruktur besitzen $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ [4], Sr_2CrWO_6 [4], $\text{Sr}_2\text{CrSbO}_6$ [2, 5, 6], $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$ [7], $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ [8] und $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{WO}_9$ [9]. Eine zahlenmäßig große Gruppe sind Verbindungen der Zusammensetzung SrLnCrO_4 ($Ln = \text{Lanthanoid}$) [10, 11], die im K_2NiF_4 -Typ kristallisieren. Neuere Arbeiten befaßten sich mit den Magnetoplumbiten, $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ [12] und $\text{SrCr}_8\text{Ga}_4\text{O}_{19}$ [13]. An den aufgeführten Substanzen erkennt man, daß mit Ausnahme der Magnetoplumbite Chrom nicht das strukturbestimmende Element ist. Wird eine Verbindung als Oxochromat bezeichnet, so muß Chrom der dominierende Bestandteil im anionischen Teilgitter einer Kristallstruktur sein. Unter diesem Gesichtspunkt ist festzustellen, daß es bisher praktisch keine quaternären Oxochromate(III) gibt.

Eigene Versuche, chromreiche quaternäre Oxometallate zu synthetisieren, führten zu einer bisher unbekanntem Verbindung $\text{SrNi}_2\text{Cr}_8\text{O}_{15}$, die zu den Oxochromaten(III) gezählt werden kann. Über die kristallchemischen Eigenschaften dieser Substanz wird im folgenden berichtet.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und röntgenographische Untersuchung von $\text{SrNi}_2\text{Cr}_8\text{O}_{15}$ -Einkristallen

Feststoffreaktionen von $\text{SrCO}_3 : \text{NiO} : \text{Cr}_2\text{O}_3 = 1 : 2 : 4$ ergeben oberhalb 1200°C innerhalb einer Reaktionszeit von 2 Tagen soeben nachweisbare Mengen an

Tabelle 1. Parameter für $\text{SrNi}_2\text{Cr}_8\text{O}_{15}$ mit Standardabweichungen in Klammern. In der Raumgruppe $D_{2h}^{18} - \text{Ccm}$ sind folgende Punktlagen besetzt:

	Lage	x	y	z	$B[\text{Å}^2]$
Sr	(4a)	0.0	0.0	0.0	0.41 (8)
0.2 Ni _I /0.8 Cr _I	(16g)	0.1641 (6)	0.2455 (7)	0.1171 (5)	0.49 (5)
0.2 Ni _{II} /0.8 Cr _{II}	(16g)	0.4153 (6)	0.6266 (6)	0.3562 (5)	0.58 (6)
0.2 Ni _{III} /0.8 Cr _{III}	(8f)	0.1855 (9)	0.0	0.365 (1)	0.97 (8)
O _I	(16g)	0.235 (2)	0.126 (2)	0.505 (3)	0.94 (9)
O _{II}	(16g)	0.590 (2)	0.129 (2)	0.243 (2)	0.97 (9)
O _{III}	(8e)	0.316 (2)	0.25	0.25	0.37 (9)
O _{IV}	(8f)	0.358 (3)	0.0	0.268 (3)	0.25 (9)
O _V	(8d)	0.0	0.255 (3)	0.0	0.29 (9)
O _{VI}	(4b)	0.0	0.5	0.0	1.16 (9)

Ergänzende Daten: Gitterkonstanten [Å]: $a = 10.042(11)$; $b = 11.413(11)$; $c = 9.260(8)$. Zellvolumen [Å³]: $V = 1061.28$. Zahl der Formeleinheiten: $Z = 4$. 2Θ -Bereich [°]: 4–60. Meßschritte [° $\Theta/2\Theta$]: 60. Anzahl der Reflexe [$F_0 > 6 \cdot \sigma F_0$]: 239. Auslöschungsbedingungen: $hkl: h + k = 2n$; $0kl: k = 2n, l = 2n$; $h0l: h = 2n$; $hk0: h = 2n, k = 2n$; $h00: h = 2n, 0k0: k = 2n$; $001: l = 2n$. Gütefaktor bei isotroper Verfeinerung der Temperaturfaktoren: $R = 0.077$

mikrokristallinem Material der Zusammensetzung $\text{SrNi}_2\text{Cr}_8\text{O}_{15}$. Zur vollständigen Reaktion werden höhere Temperaturen von 1500 °C und längere Reaktionszeiten von 5 Tagen benötigt. Es ist zweckmäßig, Preßlinge aus den Ausgangsstoffen vorsichtig auf 1500 °C aufzuheizen und zur Wahrung der dreiwertigen Oxidationsstufe des Chroms unter Argon umzusetzen. Bei den relativ langen Reaktionszeiten entstehen neben feinkörnigem Material auch schwarzglänzende Einkriställchen von etwa 0.1 mm Größe.

Diese Einkristalle wurden analytisch mit einer Mikrosonde (CAME-BAX, Fa. Cameca) untersucht*. Die analytischen Daten sind an anderer Stelle nachzulesen [14].

Nachdem die Kristallstruktur an Einkristallen aufgeklärt war, konnte die Homogenität des mikrokristallinen Materials durch Vergleich berechneter und gemessener Röntgenbeugungsdiagramme (Pulverdiffraktometer Siemens D500, Programm LAZY PULVERIX [15]) überprüft werden. Ein Vergleich der gemessenen und berechneten Intensitäten ist ebenfalls an anderer Stelle abgedruckt [14].

An isolierten Einkristallen wurden mit Hilfe von Weissenbergaufnahmen und Vierkreisdiffraktometermessungen (Philips PW 1100) die systematischen Auslöschungen und die Gitterkonstanten bestimmt. Direkte Methoden (MITHRIL [16]) und Fouriersynthesen führten schrittweise zur Atomanordnung in der Elementarzelle. Die Verfeinerung der Atomparameter erfolgte mit dem Programmsystem SHELX-76 [17], nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Tabelle 1 stellt die Atomparameter bei isotroper Verfeinerung der Temperaturfaktoren zusammen. Ergänzende Daten über Zellabmessungen, Auslöschungen und Meßbedingungen sind im Anhang von Tabelle 1 zusätzlich aufgeführt.

Mit den Parametern von Tabelle 1 wurden die Abstände berechnet. Die wichtigsten Metall-Sauerstoffabstände sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

* Herrn Dr. D. Ackermann vom Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Kiel danken wir für die durchgeführten Messungen.

Tabelle 2. Interatomare Abstände [\AA] für $\text{SrNi}_2\text{Cr}_8\text{O}_{15}$ mit Standardabweichungen in KlammernSr—O_{IV}: 2.58 (1) [2 ×]Sr—O_V: 2.91 (1) [2 ×]Sr—O_{II}: 2.94 (1) [4 ×]Sr—O_I: 3.03 (1) [4 ×]Ni_I/Cr_I—O_{III}: 1.96 (1)Ni_I/Cr_I—O_V: 1.975 (5)Ni_I/Cr_I—O_I: 1.98 (1)Ni_I/Cr_I—O_I: 1.99 (1)Ni_I/Cr_I—O_{II}: 1.99 (1)Ni_ICr_I—O_{II}: 2.00 (1)Ni_{II}/Cr_{II}—O_{IV}: 1.933 (9)Ni_{II}/Cr_{II}—O_I: 1.98 (1)Ni_{II}/Cr_{II}—O_{II}: 1.98 (1)Ni_{II}/Cr_{II}—O_{III}: 1.984 (8)Ni_{II}/Cr_{II}—O_V: 2.08 (1)Ni_{II}/Cr_{II}—O_{VI}: 2.142 (5)Ni_{III}/Cr_{III}—O_{IV}: 1.95 (1)Ni_{III}/Cr_{III}—O_I: 2.01 (1) [2 ×]Ni_{III}/Cr_{III}—O_{II}: 2.02 (1) [2 ×]Ni_{III}/Cr_{III}—O_{VI}: 2.245 (7)*Kristallstruktur von $\text{SrNi}_2\text{Cr}_8\text{O}_{15}$*

Die voranstehende Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß $\text{SrNi}_2\text{Cr}_8\text{O}_{15}$ mit $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$ [18] bzw. $\text{SrV}_{10}\text{O}_{15}$ [19] isotyp ist. Schreibt man die Vanadinverbindungen in der Form $MV_2^{2+}V_8^{3+}O_{15}$, so ist zu erkennen, daß Ni^{2+} formal die Rolle von V^{2+} übernimmt. Da in $\text{SrNi}_2\text{Cr}_8\text{O}_{15}$ die Elemente Nickel und Chrom nicht geordnet auftreten, soll hier die $\text{Ni}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ -Umgebung nach Punktlagen aufgeschlüsselt diskutiert werden. Alle $\text{Ni}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ -Positionen sind oktaedrisch von O^{2-} koordiniert. In der Verknüpfung dieser Oktaeder gibt es für die in Tabelle 1 aufgeführten Punktlagen signifikante Unterschiede. Abb. 1 a zeigt, daß die Umgebung von $(\text{Ni}/\text{Cr})_{\text{III}}$ auf Punktlage (8 f) durch eckenverknüpfte Oktaeder ausgezeichnet ist. Es entstehen Oktaederpaare, die untereinander keinen weiteren Kontakt haben. Betrachtet man in gleicher Weise die Polyeder um die Positionen der $(\text{Ni}/\text{Cr})_{\text{II}}$ -Lage (16 g), so erkennt man gemeinsame Oktaederkanten. Abb. 1 b stellt diese Verknüpfungsform dar. Es entstehen Doppeloktaeder, die längs $[010]$ orientiert sind. In dieser Richtung sind diese Doppeloktaeder zusätzlich über Ecken zu eindimensionalen Ketten verbunden. Noch intensiver ist die Oktaederverknüpfung für $(\text{Ni}/\text{Cr})_{\text{I}}$, ebenfalls auf Punktlage (16 g), vgl. Abb. 2. Es gibt jetzt verknüpfende Flächen, Kanten und Ecken. Die Superposition von Abb. 1 a und 1 b mit Abb. 2 führt zu einem nahezu raumerfüllenden Oktaedergerüst mit quasi kugelförmigen großen Hohlräumen für Sr^{2+} . Die unmittelbare Umgebung der Sr^{2+} -Ionen entspricht einer Lücke in einer kubisch dichtesten Sauerstoffpackung.

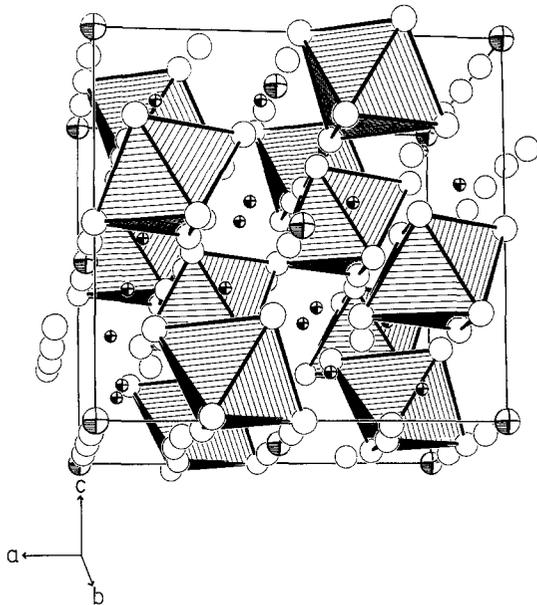


Abb. 1 a. Perspektivische Wiedergabe der eckenverknüpften O^{2-} -Oktaeder um $(Ni/Cr)_{III}$ auf Punktlage 8 f

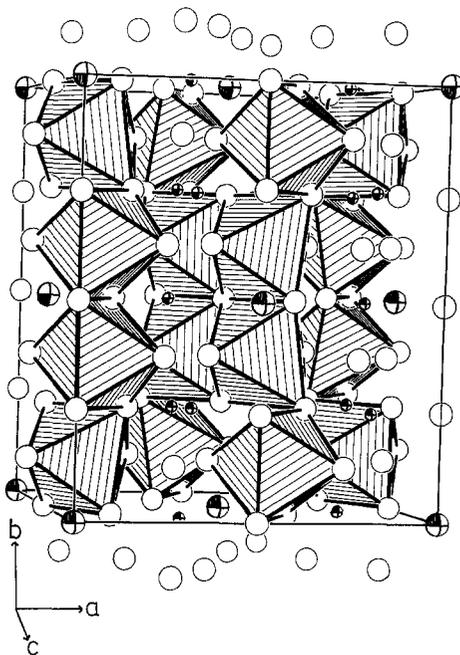


Abb. 1 b. Perspektivische Wiedergabe der kanten- und eckenverknüpften O^{2-} -Oktaeder um $(Ni/Cr)_{II}$ auf Punktlage 16 g

Die Untersuchungen an $BaV_{10}O_{15}$ und $SrV_{10}O_{15}$ führten zu dem Schluß, daß mit größter Wahrscheinlichkeit V^{2+} und V^{3+} alle Oktaederplätze statistisch besetzen. Wegen der minimalen Streuunterschiede gegenüber Röntgenstrahlen konnte keine Ordnung nachgewiesen werden. In der hier untersuchten Verbindung $SrNi_2Cr_8O_{15}$ unterscheiden sich Ni^{2+} und Cr^{3+} in ihrem Streuvermögen gegenüber Röntgenstrahlen etwas mehr, so daß Ordnungen in der Metallverteilung erkannt werden müßten. Ein günstiger Fall geordneter Metallverteilung ist die Positionierung von

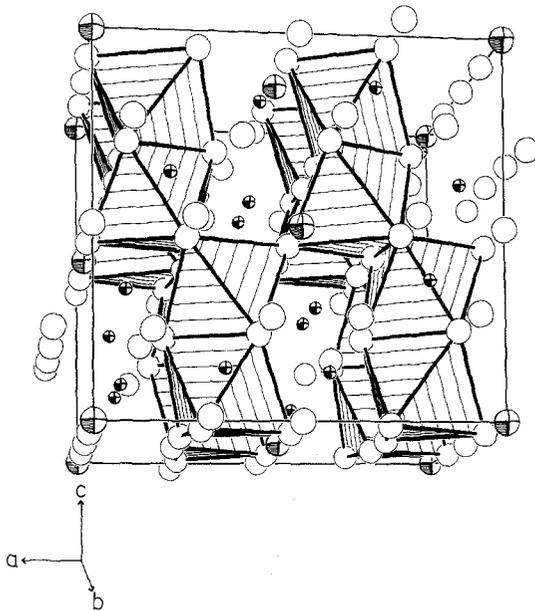


Abb. 2. Perspektivische Wiedergabe der flächen-, kanten- und eckenverknüpften O^{2-} -Oktaeder um $(\text{Ni/Cr})_1$ auf Punktlage 16g

Ni^{2+} auf Punktlage (8f) und Cr^{3+} auf beide Punktlagen (16g). Alle anderen partiellen Ordnungsvarianten bezüglich der Verteilung von Ni^{2+} und Cr^{3+} sind nicht mit hinreichender Genauigkeit zu charakterisieren. Die durchgeführten Strukturfaktorrechnungen zeigen, daß Ni^{2+} nicht allein auf Punktlage (8f) vorkommt. Ein sorgfältiges Studium des Reflexprofils berechneter Strukturfaktoren mit beobachteten Daten zeigt, daß die total statistische Verteilung von Ni^{2+} und Cr^{3+} die beste Übereinstimmung gibt, was auch der Gütefaktor widerspiegelt, der bei statistischer Metallverteilung knapp 1% besser ist als bei einer geordneten. Zum gleichen Ergebnis führen Berechnungen des Coulombanteils der Gitterenergie nach Hoppe [20, 21] (MAPLE-Werte), die aus Platzgründen an anderer Stelle veröffentlicht sind [14]. Abschließend sei festgestellt, daß $\text{SrNi}_2\text{Cr}_8\text{O}_{15}$ mit den Iso- und Heteropolysäuren [22, 23] verwandt ist. Dies betrifft insbesondere den aus 12 Oktaedern aufgespannten großen Hohlraum für Sr^{2+} (vgl. [19]).

Dank

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

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage PDP 10 der Universität Kiel mit einem modifizierten ORTEP-Programm [24, 25] durchgeführt.

Literatur

- [1] Brixner L. H. (1960) *J. Phys. Chem.* **64**: 165
- [2] Blasse G. (1965) *J. Inorg. Chem.* **27**: 993
- [3] Blasse G. (1967) *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**: 1817
- [4] Patterson F. K., Moeller C. W., Ward R. (1963) *Inorg. Chem.* **2**: 196
- [5] Sleight A., Ward R. (1964) *Inorg. Chem.* **3**: 292
- [6] Blasse G. (1964) *Proc. Kon. Ned. Akad. Wet.* **67**: 312

- [7] Sleight A., Lonogo J., Ward R. (1962) Inorg. Chem. **1**: 245
- [8] Nomuras S., Nakagawa T. (1971) J. Phys. Soc. Jpn. **30**: 491
- [9] Harari D., Poix P. (1973) C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C **276**: 265
- [10] Joubert J. C., Collomb A., Elmaleh D. (1970) J. Solid State Chem. **2**: 343
- [11] Sander K., Lehmann U., Müller-Buschbaum H. (1981) Z. Anorg. Allg. Chem. **480**: 153
- [12] Obradors X., Isalqué A., Collomb M., Pernet M., Pannetier J., Rodriguez J., Tejada J., Joubert J. C. (1984) JEEE Trans. on Magn. MAG **20**: 1636
- [13] Obradors X., Labarta A., Isalqué A., Tejada J. (1988) Solid State Comm. **65**: 189
- [14] Cuno E. (1989) Dissertation, Kiel
- [15] Yvon K., Jeitschko W., Parthe E. (1977) LAZY PULVERIX: A program to calculate theoretical X-ray and neutron diffraction powder patterns. J. Appl. Cryst. **10**: 73
- [16] Gilmore C. J. (1983) MITHRIL: A computer program for the automatic solution of crystal structures from X-ray data, version 1.0, October 1983. Glasgow
- [17] Sheldrick G. (1976) SHELX-program for crystal structure determination, version 1.1. 1976. Cambridge
- [18] Chales de Beaulieu D., Müller-Buschbaum H. (1980) Z. Naturforsch. **35b**: 669
- [19] Chales de Beaulieu D., Müller-Buschbaum H. (1981) Z. Anorg. Allg. Chem. **472**: 33
- [20] Hoppe R. (1966) Angew. Chem. **78**: 52
- [21] Hoppe R. (1970) Advan. Flourine Chem. **6**: 387
- [22] Allmann R. (1971) Acta Crystallogr. **B27**: 1393
- [23] Keggin J. F. (1934) Proc. Roy. Soc. **A144**: 75
- [24] Johnson C. K. (1965) Report ORNL-3794. Oak Ridge Nat. Lab., Tennessee
- [25] Plötz K.-B. (1982) Dissertation, Kiel

Eingegangen 19. Mai 1988. Angenommen 14. Juni 1988