

Über eine neue Modifikation von As_2O_5 [1]

On a New Modification of As_2O_5 [1]

Martin Jansen

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen

Z. Naturforsch. **34b**, 10–13 (1979); eingegangen am 2. Oktober 1978

Phase Transition, Crystal Structure, Lattice Constants

High temperature Guinier photographs of As_2O_5 indicate a continuous phase transition to HT- As_2O_5 , which is accomplished at $305 \pm 3^\circ\text{C}$. The crystal structure of HT- As_2O_5 has been derived from the low temperature form; space group and lattice constants are $P4_12_12-D_4$ and $a = 857.2$ pm, $c = 463.6$ pm (310°C), respectively. According to symmetry considerations, the phase transition is expected to be of pure ferroelastic-paraelastic type (422F 222).

Einleitung

Kristalle von As_2O_5 , bei 600°C und 1,2 kbar Sauerstoffdruck dargestellt, erwiesen sich als systematisch verzwillingt [2, 3]. Diese Beobachtung ist ein Hinweis, daß unter den p/T-Bedingungen der Kristallzüchtung möglicherweise eine Hochtemperaturform von As_2O_5 (HT- As_2O_5) vorliegt. Bei Abkühlung auf Zimmertemperatur würde dann eine Phasenumwandlung erfolgen, in deren Verlauf die Einkristalle von HT- As_2O_5 in mehrdomänige Kristalle („Transformationszwillinge“) der Tieftemperaturform (TT- As_2O_5) übergehen. Ebenfalls denkbar – wenn auch unwahrscheinlich – wäre die Möglichkeit einer Phasenumwandlung aufgrund der Druckentlastung beim Öffnen der Autoklaven. Sofern die Umwandlung bei einer Temperatur stattfindet, die unterhalb der Zersetzungstemperatur von As_2O_5 bei Atmosphärendruck liegt, sollte sich der Phasenübergang mit einer Hochtemperaturguinierapparatur nach Simon [4] verfolgen lassen.

Experimentelles

Die Darstellung von mikrokristallinen As_2O_5 ist an anderer Stelle [3] beschrieben. Die Kristallinität der Proben und damit die Qualität der Pulveraufnahmen ließ sich durch Tempern (500°C , $p(\text{O}_2) = 1000$ bar, 6 d) stark verbessern. Von mehreren Präparaten wurden Heizguinieraufnahmen mit linearem Temperaturprogramm angefertigt (Temperaturbereich: $20\text{--}340^\circ\text{C}$); die Aufheiz- und Abkühlraten betragen $10^\circ/\text{h}$.

Ergebnisse und Diskussion

Die Hochtemperaturguinieraufnahmen zeigen den erwarteten Phasenübergang an, er ist bei $305 \pm 3^\circ\text{C}$ abgeschlossen. Differentialthermoanalytisch läßt sich in dem untersuchten Temperaturbereich (20 bis 340°C) kein Effekt nachweisen. Da die Röntgenpulveraufnahmen auch bei hoher Auflösung bezüglich der Temperatur (Heizrate und Filmvorschub $1^\circ/\text{h}$ bzw. $1^\circ/\text{mm}$) im Verlauf der Umwandlung keine Unstetigkeiten in den Veränderungen der Reflexlagen erkennen lassen, handelt es sich offenbar um eine Phasenumwandlung 2. Art; sie ist ferner – wie mittels Abkühltaufnahmen nachgewiesen – reversibel.

Die Pulveraufnahmen von HT- As_2O_5 lassen sich unter Annahme eines tetragonalen Kristallsystems vollständig indizieren. Die kristallographischen Daten sind in Tab. I denjenigen von TT- As_2O_5

Tab. I. Kristallographische Daten von TT- und HT- As_2O_5 .

	TT- As_2O_5	HT- As_2O_5 (310°C)
Raumgruppe	$P2_12_12_1-D_2^2$ *	$P4_12_12-D_4$
<i>a</i> [pm]	864,6(4)	857,2(4)
<i>b</i> [pm]	844,9(4)	857,2(4)
<i>c</i> [pm]	462,4(2)	463,6(3)
MV [cm^3]	50,8	51,3
D _{rö} [g cm^{-3}]	4,52	4,48

* Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Raumgruppe $P2_12_12_1$ wegen der besseren Vergleichbarkeit mit $P4_12_12$ in einer anderen Aufstellung verwendet als in den „Internationalen Tabellen“ angegeben. Diese leitet sich von der Standardaufstellung durch eine Ursprungsverschiebung um $1/4, 0, 7/8$ ab; die Lage der Schraubenachsen ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Matrix zur Erzeugung äquivalenter Positionen hat die Form: $x, y, z; 1/2 + x, 1/2 - y, 3/4 - z; 1/2 - x, 1/2 + y, 1/4 - z; -x, -y, 1/2 + z$.

Sonderdruckanforderungen an Dr. Martin Jansen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen.

Tab. II. Vergleich der Guinierdiagramme von HT- und TT-As₂O₅, CuK α_1 , α -Quarz als Standard.

I ₀	I _c · K	TT-As ₂ O ₅		h k l	h k l	HT-As ₂ O ₅ (310 °C)		I _c · K	I ₀
		$\sin^2\theta_0$ ($\times 10^3$)	$\sin^2\theta_c$ ($\times 10^3$)			$\sin^2\theta_c$ ($\times 10^3$)	$\sin^2\theta_0$ ($\times 10^3$)		
20	20,0	16,1	16,3	1 1 0	—	16,1	16,2	19,3	20
3	3,0	31,8	31,7	2 0 0	>	32,3	32,3	5,5	6
3	2,6	33,3	33,3	0 2 0					
2	{0,9 0,6}	35,8	{35,7 36,1}	1 0 1	>	35,7	35,7	0,7	1
				0 1 1					
0,5	0,4	40,0	40,1	2 1 0	>	40,4	40,4	0,8	1
0,5	0,4	41,2	41,2	1 2 0					
10	9,0	44,1	44,0	1 1 1	—	43,8	43,9	9,1	10
6	5,9	59,6	59,5	2 0 1	>	59,9	59,9	10,6	12
6	5,3	61,1	61,0	0 2 1					
3	3,0	64,9	65,0	2 2 0	—	64,6	64,6	3,0	3
8	8,1	67,8	67,8	2 1 1	>	68,0	67,9	19,1	18
8	9,3	69,1	69,0	1 2 1					
—	0,1	—	79,8	3 1 0	>	80,7	80,7	0,3	0,5
—	0,2	—	82,8	1 3 0					
1	1,1	92,9	92,8	2 2 1	—	92,2	92,2	0,9	1
4	4,1	99,3	99,2	3 0 1	>	100,3	100,4	6,0	6
3	2,8	102,5	102,6	0 3 1					
2	2,4	104,6	104,7	3 2 0	>	105,0	105,1	4,7	5
3	2,7	106,6	106,6	2 3 0					
1	0,8	107,5	107,5	3 1 1	>	108,4	108,4	0,6	1
—	0,1	—	110,6	1 3 1					
—	0,0	—	111,0	0 0 2	—	—	—	—	—
—	0,1	—	119,0	1 0 2	>	118,5	118,9	0,4	0,5
—	0,1	—	119,4	0 1 2					

gegenübergestellt; Tab. II gibt die Pulverdaten in Korrelation mit den entsprechenden Daten der Tieftemperaturform wieder.

Die kristallographischen Gegebenheiten sind in Einklang mit der Annahme einer ferroelastisch-paraelastischen Phasenumwandlung [5, 6]:

- Der Phasenübergang ist verbunden mit einem Wechsel des Kristallsystems.
- Die Gitterkonstanten erfahren nur geringfügige Änderungen.
- In der Tieftemperaturform ist zu jedem Atom an der Stelle $x_1y_1z_1$ ein weiteres, davon unabhängiges, derselben Sorte bei $x_2y_2z_2$ vorhanden, wobei zwischen $x_1y_1z_1$ und $x_2y_2z_2$ folgende Beziehung besteht:

$$x_1y_1z_1 = f(x_2y_2z_2) + \Delta = (y_2, x_2, 1 - z_2) + \Delta \quad (1).$$

$f(x_2y_2z_2)$ stellt eine Transformation dar, die eine Umorientierung der Gitterbasis bewirkt, Δ ist eine Translation (Größenordnung ≈ 10 pm).

In der für ‚ferroische‘ Umwandlungen der hier vorliegenden Art üblichen Terminologie [5, 6] ist die

Struktur von HT-As₂O₅ der ‚Prototyp‘ zur ferroelastischen Tieftemperaturphase. Beim Übergang von TT-As₂O₅ zu HT-As₂O₅ gehen die Verschiebungen Δ (vgl. Gl. (1)) gegen 0, d. h. es erfolgt eine Erhöhung der Symmetrie; diese besteht im wesentlichen darin, daß in HT-As₂O₅ parallel [001] anstelle der zweizähligen Schraubenachse eine vierzählige (4₁) vorliegt. Die für die Hochtemperaturform zutreffende Raumgruppe wäre demnach P4₁2₁2, eine minimale, translationengleiche Obergruppe [7, 8] zu P2₁2₁2₁ vom Index 2. Die Ortskoordinaten von HT-As₂O₅ lassen sich ebenfalls mit Hilfe der Beziehung (1) (unter der Voraussetzung $\Delta = 0$) ableiten; sie sind in Tab. III zusammen mit den Ortsparametern und den Translationen Δ der Tieftemperaturform aufgeführt. Die beobachteten Pulverintensitäten der Hochtemperaturform stimmen gut mit den auf der Basis der angegebenen Ortskoordinaten berechneten überein (vgl. Tab. II). Die Kristallstrukturen von TT- und HT-As₂O₅ sind in der Projektion entlang [001] in Abb. 1 wiedergegeben. Die Abstände zwischen benachbarten Atomen in den beiden Formen differieren maximal um

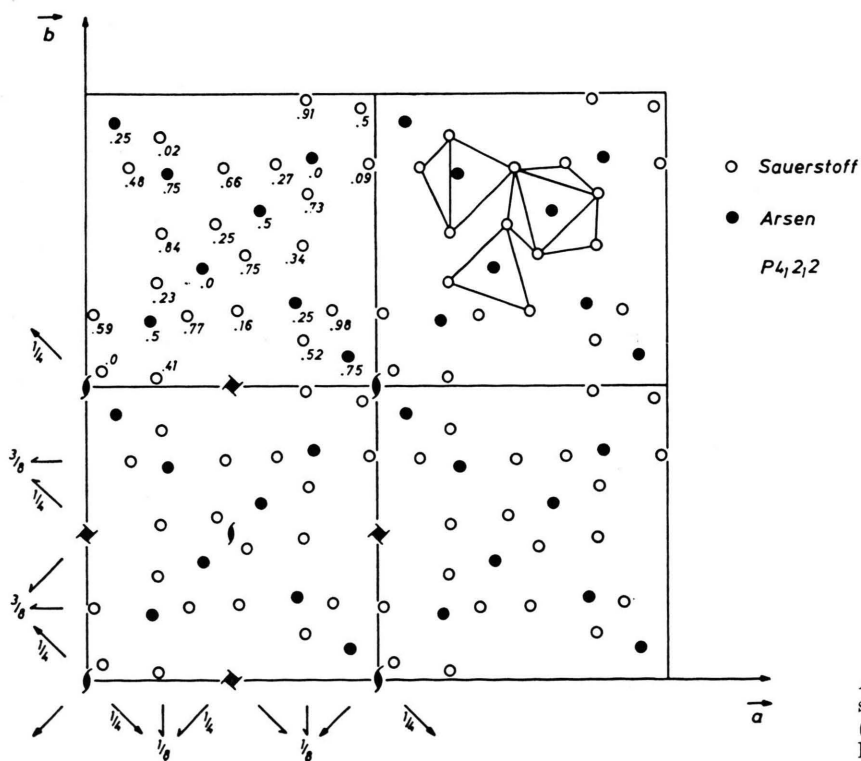
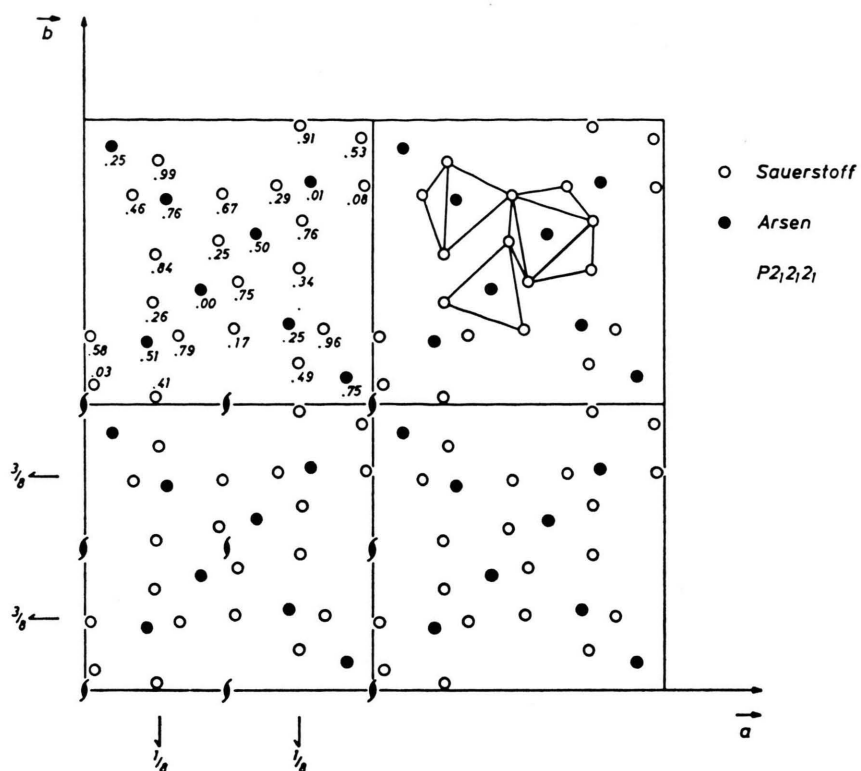


Abb. 1. Projektionen der Kristallstrukturen von TT- As_2O_5 (oben) und HT- As_2O_5 (unten) längs [001].

Tab. III. Ortsparameter von TT- und HT-As₂O₅.

	TT-As ₂ O ₅ P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (nicht- kanonische Aufstellung, vgl. Tab. I)	Δ [pm] vgl. Text	HT-As ₂ O ₅ P 4 ₁ 2 ₁ 2
As(1)	0,4015 0,4025 0,0035	3,5	4 (a) 0,4020 0,4020 0,0
As(2)	0,7836 0,7826 0,0090	8,4	4 (a) 0,7831 0,7831 0,0
O(1)	0,0403 0,0666 0,0299	42,1	4 (a) 0,0534 0,0534 0,0
O(2)	0,2453 0,3561 0,2579	32,4	8 (b) 0,2399 0,3443 0,2323
O(3)	0,3324 0,2345 0,7933		
O(4)	0,2490 0,0243 0,4138		
O(5)	0,0257 0,2439 0,5750	6,9	8 (b) 0,2465 0,0250 0,4144

1 pm (As–O) bzw. 5 pm (O–O). Wegen der relativ geringen strukturellen Unterschiede zwischen HT- und TT-As₂O₅ erübrigt sich eine ausführliche Beschreibung der Kristallstruktur der Hochtemperaturform; die Struktur von TT-As₂O₅ ist an anderer Stelle [3] diskutiert.

Der Wechsel der Kristallklasse während des Phasenübergangs von 422 (Hochtemperaturphase, Prototyp) nach 222 (ferroelastische Tieftemperaturform) zeigt an, daß es sich um eine rein paraelastisch-ferroelastische Umwandlung handelt (Symbolik nach Aizu [5]: 422F222). Bei Abkühlung auf

Temperaturen unterhalb der Umwandlungstemperatur ist die Entstehung zweier verschieden orientierter Domänenarten der ferroischen Phase zu erwarten. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der röntgenographischen und optischen (Polarisationsmikroskop) Untersuchungen an Transformationszwillingen bei Zimmertemperatur. Die spontane Deformation von TT-As₂O₅ beträgt bei Zimmertemperatur $e_s = (a - b) / (a + b) = 1,15 \cdot 10^{-2}$, sie ist deutlich temperaturabhängig.

Die bisher vorliegenden experimentellen Daten lassen keine sicheren Aussagen über den Mechanismus der diffusionslosen Phasenumwandlung zu. Die Struktureigenschaften der beiden Phasen und der nach Hochtemperaturguinieraufnahmen kontinuierliche Verlauf der Strukturänderungen legen die Vermutung nahe, daß die Umwandlung displaziv erfolgt.

Mit Röntgenpulvermethoden wurde nachgewiesen, daß oberhalb 305 ± 3 °C eine Hochtemperaturform von As₂O₅ stabil ist. Symmetriebetrachtungen zufolge liegt ein rein ferroelastisch-paraelastischer Phasenübergang vor. Ein endgültiger Beweis der Ferroelastizität von TT-As₂O₅ etwa durch Messung der ‚elastischen‘ Hysteresis steht noch aus. Um weitere Einblicke insbesondere in den Mechanismus der Umwandlung zu erlangen, ist damit begonnen worden, die Orts- und Temperaturparameter von As₂O₅ in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen. Von besonderem Interesse wäre der Nachweis einer mit der Umwandlung verknüpften langwelligigen Gitterschwingung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für freundliche Förderung mit Sach- und Personalmitteln, Herrn Dr. V. Plies für die Anfertigung der Hochtemperaturguinieraufnahmen.

- [1] M. Jansen, Fourth European Crystallographic Meeting, Oxford, 30. 8.–3. 9. 1977.
 [2] M. Jansen, Angew. Chem. **89**, 326 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **16**, 314 (1977).
 [3] M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **441**, 5 (1978).
 [4] A. Simon, J. Appl. Crystallogr. **3**, 11 (1970).

- [5] K. Aizu, Phys. Rev. **B 2**, 754 (1970).
 [6] J. C. Toledano, Ann. Telecomm. **29**, 249 (1974).
 [7] J. Neubüser u. H. Wondratschek, Kristall und Technik **1**, 529 (1966).
 [8] H. Bärnighausen, Acta Crystallogr. **A 31**, S 3 (1975).