

Zur Kenntnis von $\text{SrCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ und $\text{SrCo}_2(\text{AsO}_4)_2$

On $\text{SrCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ and $\text{SrCo}_2(\text{AsO}_4)_2$

D. Osterloh, Hk. Müller-Buschbaum*

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstraße 40,
D-24098 Kiel

Z. Naturforsch. **49b**, 923–926 (1994); eingegangen am 28. Februar 1994

Strontium, Cobalt, Vanadium, Arsenic, Oxide, Crystal Structure

$\text{SrCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ (I) and $\text{SrCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ (II) were prepared by crystallization from melts and investigated by X-ray single crystal technique. (I) is isotropic to the $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ -type and crystallizes with tetragonal symmetry, space group $\text{C}_{4v}^{12}-\text{I}4_1\text{cd}$, $a = 12.267$; $c = 8.424 \text{ \AA}$; $Z = 8$. (II) is isotropic to the lately found $\text{SrNi}_2(\text{PO}_4)_2$, space group $\text{C}_1^1-\text{P}\bar{1}$, $a = 5.713$; $b = 6.903$; $c = 9.417 \text{ \AA}$; $\alpha = 110.48^\circ$; $\beta = 101.43^\circ$; $\gamma = 99.13^\circ$, $Z = 2$.

1. Einleitung

Verbindungen des Formeltyps $\text{AM}_2(\text{XO}_4)_2$ ($\text{A} = \text{Erdalkalimetall}$; $\text{M} = \text{zweiwertiges Übergangsmetall}$; $\text{X} = \text{V, As, P}$) wurden in den letzten Jahren in großer Zahl synthetisiert. Beschränkt man die Betrachtung auf solche mit $\text{M} = \text{Co}^{2+}$ und Ni^{2+} und $\text{A} = \text{Ba}^{2+}$ und Sr^{2+} , so existieren dort drei unterschiedliche Kristallstrukturen. Als erstes wurde der $\text{BaNi}_2(\text{AsO}_4)_2$ -Typ [1, 2] gefunden, in welchem auch $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ [1], $\text{BaNi}_2(\text{PO}_4)_2$ [1] und $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [3] kristallisieren. Sein Aufbau leitet sich von $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ [4] ab. Eine völlig andere Verknüpfung der Koordinationspolyeder tritt im $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ -Typ [5] auf. Mit gleicher Struktur kristallisieren $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [6] sowie die Phasen $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [7] und $\text{SrNi}_2\text{As}_{1.38}\text{V}_{0.62}\text{O}_8$ [8]. Es ist bemerkenswert, daß diesen Bautyp mit Ausnahme des gemischten Oxovanadat-/arsenats ausschließlich die Oxovanadate bilden. Ungeklärt ist bisher auch, warum die Verbindung $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [3] nicht mit $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ isotyp ist.

Kürzlich gelang die Synthese von $\text{SrNi}_2(\text{PO}_4)_2$ [9]. Überraschenderweise bildet $\text{SrNi}_2(\text{PO}_4)_2$ einen dritten Strukturtyp aus. Erneut bewirkt der Ersatz von Ba^{2+} gegen Sr^{2+} , wie die Beispiele $\text{BaNi}_2(\text{PO}_4)_2$ [2] und $\text{SrNi}_2(\text{PO}_4)_2$ [9] bzw. $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [3] und $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [5] zeigen, einen Wechsel des Bautyps. Da ein solcher Wechsel auch

beim Ersatz von Ni^{2+} in $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [3] gegen Co^{2+} in $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [6] beobachtet wurde, war es interessant, die Verbindungen $\text{SrCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ und $\text{SrCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ zu präparieren.

2. Darstellung von Einkristallen von $\text{SrCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ (I) und $\text{SrCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ (II) mit anschließender röntgenographischer Untersuchung

Zur Darstellung von (I) wurden SrCO_3 (Merck), CoCO_3 (Merck, reinst) und V_2O_5 (Merck, reinst) im Verhältnis 1:2:2 innig vermengt und in einem Platintiegel im elektrischen Widerstandsofen langsam auf 1050°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 24 h wurde mit 10°C/h bis auf 300°C abgekühlt. Aus dem angelochmolierten Reaktionsprodukt konnten unter dem Lichtmikroskop schwarze, in polarisiertem Licht grün durchscheinende Einkristalle isoliert werden.

Zur Darstellung von (II) wurden SrCO_3 (Merck), CoCO_3 (Merck, reinst) und $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck, reinst) im Verhältnis 3:6:2 innig vermengt und im Korundschiffchen zum Abbau der Carbonate und des Kristallwassers langsam zunächst auf 700 und anschließend bis 1300°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 10 min wurde die Schmelze mit 20°C/h bis auf 500°C abgekühlt und das Präparat dem Ofen entnommen. Aus dem Reaktionsprodukt wurden rosafarbene Plättchen isoliert.

Die analytische Untersuchung der Kristalle von (I) und (II) erfolgte mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX System Link AN 10000) unter Anwendung standardfreier Meßtechnik. Mit Weiß-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Hk. Müller-Buschbaum.

Tab. I. Kristallographische Daten und Meßbedingungen für (I): $\text{SrCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ und (II): $\text{SrCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ (Standardabweichungen in Klammern).

	(I)	(II)
Gitterkonstanten [\AA]	$a = 12,267(1)$ $c = 8,424(1)$	$a = 5,713(7)$ $b = 6,901(7)$ $c = 9,417(11)$
Winkel [°]		$\alpha = 110,48(9)$ $\beta = 101,43(6)$ $= 99,13(5)$
Zellvolumen [\AA^3]	1267,7	330,34
Auslösungsbedingungen	$hkl: h+k+l = 2n$ $hk0: h+k = 2n$ $0kl: k,l = 2n$ $hhl: 2h+l = 2n$ $00l: l = 4n$ $h00: h = 2n$ $hh0: h = 2n$	keine
Raumgruppe	$\text{C}_{4v}^1-\text{I}4_1\text{cd}$	C_i^1-PT
Zahl der Formeleinheiten	8	2
Diffraktometer	Philips/Stoe PW 1100	Siemens AED 2
Strahlung/Monochromator		MoK α /Graphit
2θ -Bereich [°]	5–70	5–70
Meßmodus	$\Omega/2\theta$	$\Omega/2\theta$
Schrittweite	0,04	0,06
Zeit/Schritt	0,5 s	0,5 s
Korrekturen		Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktor, Absorptionskorrektur EMPIR [11]
Gemessene Reflexe	3156	2964
Symmetriuneabhängige Reflexe	686	2725
Verwendete Reflexe	322 ($F_o > 3\sigma(F_o)$)	2422 ($F_o > 3\sigma(F_o)$)
Verfeinerte Parameter	27	54
Gütefaktor (B = isotrop)	$R = 0,078$	$R = 0,052$
	$R_w = 0,069$	$R_w = 0,050$
(B = anisotrop)	$w = 0,6972/\sigma^2(F_o)$ $R = 0,073$ $R_w = 0,064$ $w = 0,6971/\sigma^2(F_o)$ $R_w = \Sigma w^{1/2} \cdot (F_o - F_c) / \Sigma w^{1/2} \cdot (F_o)$	$w = 2,8726/\sigma^2(F_o)$ $R = 0,040$ $R_w = 0,034$ $w = 2,1593/\sigma^2(F_o)$

senberg- und Precessionaufnahmen sowie Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die kristallographischen Daten und Reflexintensitäten bestimmt. Die Tabn. I und II stellen die kristallographischen Daten mit den Meßbedingungen zusammen. Die Verfeinerungen der Parameter erfolgten für beide Stoffe mit dem Programm SHELX-76 [10]. Die Verfeinerung der isotropen und anisotropen Temperaturfaktoren zeigte wegen der geringen Abweichung der Schwingungselipsoide von der Kugelform das gleiche Ergebnis. Die Gütefaktoren für beide Rechenmethoden sind in Tab. I aufgeführt. Tab. III gibt die resultierenden Atomkoordinaten wieder. Mit diesen errechnen sich die in Tab. IV aufgeführten interatomaren Abstände.

Tab. II. Atomparameter für $\text{SrCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ (I), Raumgruppe $\text{C}_{4v}^1-\text{I}4_1\text{cd}$ und $\text{SrCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ (II), Raumgruppe $\text{C}_i^1-\text{P}\bar{1}$. (Standardabweichungen in Klammern).

(I)					
Atom	Lage	x	y	z	B[\AA^2]
Sr	(8a)	0,0	0,0	0,0	1,09(4)
Co	(16b)	0,3292(5)	0,3335(5)	0,2212(4)	0,72(4)
V	(16b)	0,2608(4)	0,0800(4)	0,0934(7)	0,57(5)
O1	(16b)	0,145(1)	0,501(1)	0,002(2)	1,23(13)
O2	(16b)	0,344(1)	0,668(1)	0,713(1)	0,30(12)
O3	(16b)	0,160(1)	0,684(1)	0,713(1)	1,40(14)
O4	(16b)	0,324(1)	0,498(1)	0,191(1)	1,52(13)
(II)					
Atom	Lage	x	y	z	B[\AA^2]
Sr	(2i)	0,7466(1)	0,7937(1)	0,5529(1)	0,79(1)
Co1	(2i)	0,1376(2)	0,8588(2)	0,0583(1)	0,67(1)
Co2	(2i)	0,4862(2)	0,4057(2)	0,1469(1)	0,85(1)
As1	(2i)	0,6592(1)	0,9791(1)	0,2029(1)	0,71(1)
As2	(2i)	0,1016(1)	0,5769(1)	0,2610(1)	0,64(1)
O1	(2i)	0,123(1)	0,404(1)	0,086(1)	0,71(5)
O2	(2i)	0,501(1)	0,722(1)	0,083(1)	1,09(6)
O3	(2i)	0,896(1)	0,060(1)	0,135(1)	0,85(6)
O4	(2i)	0,441(1)	0,122(1)	0,184(1)	0,86(6)
O5	(2i)	0,159(1)	0,824(1)	0,264(1)	0,91(6)
O6	(2i)	0,826(1)	0,522(1)	0,298(1)	0,90(6)
O7	(2i)	0,765(1)	0,021(1)	0,319(1)	0,99(6)
O8	(2i)	0,355(1)	0,544(1)	0,383(1)	1,00(6)

Tab. III. Interatomare Abstände für $\text{SrCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ (I) und $\text{SrCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ (II) in \AA (Standardabweichungen in Klammern).

(I)			(II)		
Sr	- O4 2,693(11) 2× Sr	- O5 2,495(7)	Co2	- O6 2,012(6)	
	- O1 2,744(15) 2×	- O8 2,521(6)		- O1 2,037(6)	
	- O1 2,770(15) 2×	- O7 2,546(10)		- O2 2,054(9)	
	- O2 2,819(12) 2×	- O8 2,601(9)		- O4 2,092(9)	
	- O3 3,007(12) 2×	- O6 2,653(8)		- O2 2,453(9)	
	- O4 3,382(10) 2×	- O7 2,741(7)		- O8 2,478(9)	
		- O4 2,805(9)			
Co	- O4 2,035(14)	- O3 2,953(8)	As1	- O7 1,658(9)	
	- O3 2,045(9)			- O3 1,704(8)	
	- O2 2,065(9)	Co1	- O1 1,993(6)	- O2 1,710(6)	
	- O3 2,088(14)		- O5 2,017(10)	- O4 1,727(7)	
	- O1 2,140(14)		- O3 2,067(10)		
	- O2 2,178(14)		- O4 2,095(6)	As2	- O5 1,674(8)
			- O3 2,158(7)		- O8 1,680(8)
V	- O4 1,664(13)	- O2 2,417(7)		- O2 2,417(7)	- O6 1,693(7)
	- O1 1,693(14)				- O1 1,704(8)
	- O2 1,703(12)				
	- O3 1,749(12)				

3. Diskussion der Ergebnisse

Orthophosphate und Orthoarsenate zeigen eine ähnliche Kristallchemie. So leitet sich durch formalen Ersatz von Ba^{2+} in $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ [4] gegen Ni^{2+} der $\text{BaNi}_2(\text{PO}_4)_2$ -[1] bzw. $\text{BaNi}_2(\text{AsO}_4)_2$ -Typ [1, 2] ab. Den gleichen Aufbau zeigt $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ [1]. Interessant ist, daß auch das

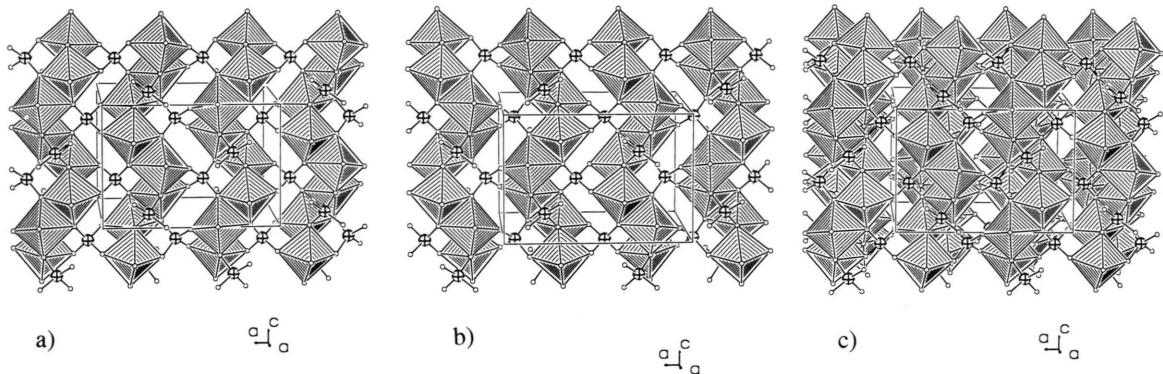


Abb. 1. Strukturausschnitte von $\text{SrCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$. a) Verknüpfung der CoO_6 -Oktaeder (schraffiert) und VO_4 -Tetraeder (offen gezeichnet; V^{5+} = Kugel mit Kreuz) bei $x = 0,25$. b) Verknüpfung der CoO_6 -Oktaeder (schraffiert) und VO_4 -Tetraeder (offen; V^{5+} = Kugel mit Kreuz) bei $x = 0,75$. c) Superposition der Teilbilder a) und b) zum $[\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_8]^{2-}$ -Gerüst.

Oxovanadat $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [3] zum $\text{BaNi}_2(\text{AsO}_4)_2$ -Bautyp [1, 2] gehört. Das Verknüpfungsprinzip der PO_4 - oder AsO_4 - bzw. VO_4 -Tetraeder mit NiO_6 - bzw. CoO_6 -Oktaedern und BaO_{12} -Kuboktaedern wurde mehrfach beschrieben, so daß hier auf die früheren Darstellungen verwiesen sei [3, 8].

Die Röntgenstrukturanalyse der hier dargestellten Substanz $\text{SrCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ führte zur $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ -Struktur. Zur Veranschaulichung des Aufbaus ist in Abb. 1 die Verknüpfung der CoO_6 -Oktaeder dargestellt. Sie verknüpfen jeweils über zwei Kanten. Die Strukturausschnitte in a) und b) zeigen längs [001] orientierte Oktaederketten mit zueinander gespiegelter Anordnung. Beide Polyederketten sind längs [010] alternierend gestapelt ohne miteinander zu vernetzen. Teilbild c) gibt ihre Lage in Ebenen parallel [101] wieder. Die Verknüpfung zum dreidimensionalen Kristallverband erfolgt durch V^{5+} - und Sr^{2+} -Ionen.

Zum $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ -Typ [5] gehören auch $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [6] und die Phasen $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [7] und $\text{SrNi}_2\text{As}_{1,38}\text{V}_{0,62}\text{O}_8$ [8]. Es ist jedoch bis heute unverstanden, weshalb $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [3] nicht im $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ - sondern im $\text{BaNi}_2(\text{AsO}_4)_2$ -Typ kristallisiert.

Das dritte Bauprinzip der Orthophosphate wurde kürzlich an $\text{SrNi}_2(\text{PO}_4)_2$ [9] gefunden. Zu diesem Typ gehört auch die hier dargestellte Verbindung $\text{SrCo}_2(\text{AsO}_4)_2$. Abb. 2a zeigt, daß As^{5+} erwartungsgemäß tetraedrisch durch O^{2-} koordiniert wird. Die schraffiert hervorgehobenen AsO_4 -

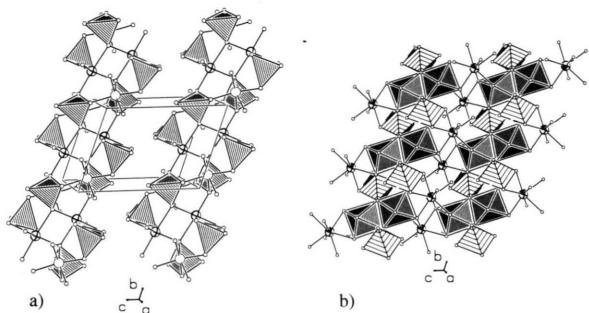


Abb. 2. Strukturausschnitte von $\text{SrCo}_2(\text{AsO}_4)_2$. a) Verknüpfung der AsO_4 -Tetraeder (schraffiert) mit CoO_6 -Oktaedern (offen gezeichnet). Co(1) = große offene Kugel, Co(2) = große Kugel mit Kreuz. b) Verknüpfung von $\text{Co}(2)_2\text{O}_{10}$ -Doppeloktaedern (eng schraffiert) mit Fragmenten von $\text{Co}(1)_2\text{O}_{10}$ -Doppeloktaedern (weit schraffiert) und SrO_8 -Polyedern (offen gezeichnet). Große Kugel mit Segment = Sr^{2+} .

Tetraeder sind zueinander isoliert. Die $\text{As}(1)\text{O}_4$ -Tetraeder verknüpfen über eine Kante und eine Ecke, die $\text{As}(2)\text{O}_4$ -Tetraeder über eine Kante und zwei Ecken mit CoO_6 -Oktaedern. Im Strukturausschnitt der Abb. 2b sind die CoO_6 -Oktaeder schraffiert. Deutlich zeichnen sich kantenverknüpfte $\text{Co}(2)_2\text{O}_{10}$ -Doppeloktaeder (eng schraffiert) ab. Diese werden durch Oktaeder um Co(1) (weit schraffiert) verknüpft. Ein Blick in die (101)-Ebene verdeutlicht in Abb. 3a, daß auch die $\text{Co}(1)\text{O}_6$ -Oktaeder kantenverknüpfte $\text{Co}(1)_2\text{O}_{10}$ -Doppeloktaeder ausbilden. In Abb. 3a sind diese

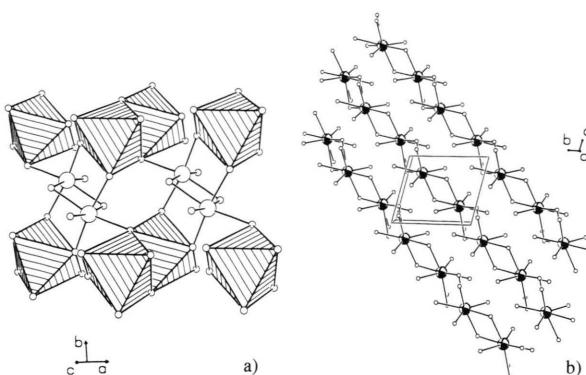


Abb. 3. Strukturausschnitte von $\text{SrCo}_2(\text{AsO}_4)_2$. a) Verknüpfung der $\text{Co}(2)_2\text{O}_{10}$ -Doppeloktaeder (schraffiert) mit $\text{Co}(1)_2\text{O}_{10}$ -Doppeloktaedern (offen gezeichnet). Große offene Kugel = $\text{Co}(1)$. b) Verknüpfung der SrO_8 -Polyeder zu $\frac{1}{2}[\text{SrO}_6]$ -Ketten. Symbole wie bei 2b).

zum Erkennen der Kantenverknüpfung in offener Form gezeichnet.

Die Superposition der Teilbilder 2a und 2b führt zu breiten $\frac{1}{2}[\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_8]$ -Schichten, die nur durch die Sr^{2+} -Ionen verbunden werden (vgl. Abb. 2b). Sr^{2+} erhält mit O^{2-} der angrenzenden $\frac{1}{2}[\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_8]$ -Schichten eine achtfache unregelmäßige Koordination. Es sei schließlich vermerkt, daß der Strukturausschnitt von Abb. 3b die Verknüpfung der SrO_8 -Polyeder längs [110] zu $\frac{1}{2}[\text{SrO}_6]$ -Ketten wiedergibt.

Die Kristallchemie der Orthophosphate, -arsenate und -vanadate der Formel $\text{AM}_2(\text{XO}_4)_2$ zeigt auch jetzt noch ein uneinheitliches Bild. Überschaubar sind folgende Zusammenhänge: Verbin-

dungen mit $\text{A} = \text{Ba}; \text{M} = \text{Ni}, \text{Co}; \text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{V}$ zeigen den $\text{BaNi}_2(\text{AsO}_4)_2$ -Typ. V^{5+} vertritt somit in den Oxometallaten die Nichtmetalle Phosphor und Arsen. Ein anderes Bild ergibt sich, wenn Ba^{2+} gegen Sr^{2+} ausgetauscht wird. Substanzen der Zusammensetzung $\text{SrM}_2(\text{XO}_4)_2$ zeigen für $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ und $\text{X} = \text{V}$ einen anderen Aufbau ($\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ -Typ [5]) als solche mit $\text{X} = \text{P}, \text{As}$, die dann im $\text{SrNi}_2(\text{PO}_4)_2$ -Typ kristallisieren. Eine Brücke zwischen den Strontium-Orthoarsenaten und den Strontium-Orthovanadaten bildet $\text{SrNi}_2\text{As}_{1,38}\text{V}_{0,62}\text{O}_8$ [8]. Trotz des relativ hohen Anteils an Arsen dominiert die Kristallstruktur der Vanadate. Somit ist die Ähnlichkeit der Oxometallate des Vanadiums mit den Orthophosphaten und -arsenaten auf die Reihe mit dem großen Ba^{2+} -Ion beschränkt.

Ungeklärt ist nach wie vor, warum $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ nicht im $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ - sondern im $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ -Typ kristallisiert.

Alle Rechnungen wurden auf der Rechenanlage IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [12, 13] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 400764 und 400765 angefordert werden.

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

- [1] S. Eymond, A. Durif, C. Martin, Mater. Res. Bull. **4**, 595 (1969).
- [2] S. Eymond, A. Durif, C. Martin, Compt. Rend. Acad. Sci. **268c**, 1694 (1969).
- [3] R. Wichmann, Hk. Müller-Buschbaum, Rev. Chim. Mineral. **21**, 824 (1984).
- [4] W. H. Zachariasen, Acta Crystallogr. **1**, 263 (1948).
- [5] R. Wichmann, Hk. Müller-Buschbaum, Rev. Chim. Mineral. **23**, 1 (1986).
- [6] R. Wichmann, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **534**, 153 (1986).
- [7] M. von Postel, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **615**, 97 (1992).
- [8] Hk. Müller-Buschbaum, St. Scheske, J. Less-Comm. Met. **171**, 313 (1991).
- [9] B. Elbali, A. Boukhari, J. Aride, F. Abraham, J. Solid State Chem. **104**, 453 (1993).
- [10] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Version 1.1. Cambridge (1976).
- [11] Psi-scan Programm EMPIR, Fa. Stoe & Cie, Darmstadt (1987).
- [12] C. K. Johnson, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, TN. (1965).
- [13] K.-B. Plötz, Dissertation, Universität Kiel (1982).