

## Einkristalluntersuchungen von $\beta$ -CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Single Crystal Investigation of  $\beta$ -CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

W. HÖRKNER und H.K. MÜLLER-BUSCHBAUM

Institut für Anorganische Chemie  
der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **31b**, 1710–1711 [1976];  
eingegangen am 29. September 1976)

Preparation, Single crystal X-ray

Single crystals of  $\beta$ -CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> were prepared by solid state reaction (1300 °C, 7 d) of CaO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixture. The so far unknown parameters of the atomic positions show no distortion of the octahedral surrounding [Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> in respect to other compounds of this type.

### Einleitung

Von CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ist seit längerer Zeit eine Niedertemperaturform ( $\beta$ -CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) und seit kurzem auch eine Hochtemperaturform ( $\alpha$ -CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) bekannt.

Der Aufbau von  $\alpha$ -CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wurde an Einkristalldaten<sup>1</sup> studiert und eine Isotypie mit SrCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2</sup> aufgefunden.  $\beta$ -CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kristallisiert nach den bisherigen Untersuchungen<sup>3</sup> im CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Typ. Diese Isotypie wurde jedoch lediglich durch visuelle Abschätzung von Schwenk- und Drehkristallaufnahmen abgeleitet. Dies ist für eine orthorhombisch kristallisierende Verbindung mit relativ langen Achsen bei zugleich zahlreichen freien Parametern der Atomlagen in der Elementarzelle aus heutiger Sicht ein unbefriedigendes Verfahren. Eine korrekte Bestimmung der Abstände  $d_{Cr-O}$  ist jedoch nur möglich, wenn mit zuverlässigen Meßwerten die Atomlagen exakt bestimmt werden. Da in CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>3,4</sup> und anderen Verbindungen, die zum CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Typ gehören (z. B. CaSc<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>5</sup>, SrY<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>6</sup>, SrIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>7</sup>) die oktaedrische Umgebung um die Me<sup>3+</sup>-Ionen bisher unterschiedlich stark verzerrt beobachtet wurde,  $\alpha$ -CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> jedoch sehr ausgeglichene Abstände aufweist, interessiert hier die Frage, ob diese Oktaederverzerrung für den CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Typ charakteristisch ist.

### Präparation und Untersuchung von $\beta$ -CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Einkristallen

Als mikrokristalline Pulver erhielten FORD und REES<sup>8</sup> und BURDESE<sup>9</sup> bei 1022 °C bzw. zwischen 850 °C und 1450 °C aus CaO und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\beta$ -CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Das normalerweise übliche Verfahren zur Darstellung von Einkristallen bei Temperaturen ober-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H.K. MÜLLER-BUSCHBAUM, Institut für anorganische Chemie der Universität Kiel, Olshausenstraße 40–60, Haus 22 und 21, D-2300 Kiel.

halb 2000 °C (Reaktion und Rekrystallisation bis zur Schmelze erhitzter Oxidgemische) führt in diesem Falle stets zur Hochtemperaturform  $\alpha$ -CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Der hier eingeschlagene Weg ist eine Feststoffreaktion bei 1300 °C, die nur über einen Zeitraum von sieben Tagen zu hinreichend großen Einkristallen von  $\beta$ -CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> führt. Es ist anzunehmen, daß die anwesende Luftfeuchtigkeit das Kristallwachstum durch lokale Transportvorgänge begünstigt. Die isolierbaren Einkristalle sind dunkelgrün und lassen sich wegen des nadelförmigen Wachstums leicht isolieren.

Film- und Diffraktometerdaten an Einkristallen von  $\beta$ -CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> führen zu einer orthorhombischen Elementarzelle mit

$a = 1063,9$ ,  $b = 909,4$ ,  $c = 296,0$  pm  
und zur Symmetrie D<sub>2h</sub><sup>16</sup>-Pbnm. Die Atomparameter wurden mit 401 symmetrieunabhängigen Reflexen (Vierkreisdiffraktometer, PHILIPS PW 1100, Moka) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (vgl. Tab. I).

Der Gütefaktor über alle Werte beträgt bei isotroper Verfeinerung der Temperaturfaktoren ohne zusätzliche Korrekturen  $R_{(hkl)} = 0,072$ .

Tab. I. Atomparameter für  $\beta$ -CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. In der Raumgruppe D<sub>2h</sub><sup>16</sup>-Pbnm besetzen alle Atome die Punktlage 4c mit:

	<i>x</i>	<i>y</i>	$\beta$
Ca	0,6594	0,7593	0,74
Cr <sub>I</sub>	0,6124	0,4403	0,26
Cr <sub>II</sub>	0,1010	0,4169	0,28
O <sub>I</sub>	0,1596	0,2007	0,17
O <sub>II</sub>	0,4757	0,1151	0,06
O <sub>III</sub>	0,7860	0,5285	0,11
O <sub>IV</sub>	0,4262	0,4177	0,70

### Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse

Die vorliegende Einkristalluntersuchung an  $\beta$ -CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bestätigt die bisher angenommene Isotypie mit Verbindungen des CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Typs. Der Aufbau darf somit als bekannt vorausgesetzt werden. Hervorgehoben sei, daß die früher beobachteten Verzerrungen der Oktaederabstände im [M<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Gerüst (CaSc<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>5</sup>: 222–207, 217–204 pm, SrIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>7</sup>:

Tab. II. Interatomare Abstände [pm] für  $\beta$ -CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Ca–	Cr <sub>I</sub> –	Cr <sub>II</sub> –
O <sub>I</sub> : 245,4	O <sub>I</sub> : 201,9	O <sub>I</sub> : 206,0
O <sub>I</sub> : 245,4	O <sub>I</sub> : 201,9	O <sub>II</sub> : 197,6
O <sub>I</sub> : 343,6	O <sub>III</sub> : 201,4	O <sub>II</sub> : 201,2
O <sub>II</sub> : 235,7	O <sub>IV</sub> : 199,2	O <sub>II</sub> : 201,2
O <sub>II</sub> : 235,7	O <sub>IV</sub> : 200,4	O <sub>III</sub> : 196,8
O <sub>III</sub> : 249,2	O <sub>IV</sub> : 200,4	O <sub>III</sub> : 196,8
O <sub>III</sub> : 251,3		
O <sub>IV</sub> : 236,6		
O <sub>IV</sub> : 236,6		

225–218, 227–209 pm,  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ <sup>3,4</sup>: 208–189, 206–195 pm) am hier untersuchten  $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$  nicht in dieser Größe auftreten (vgl. Tab. II).

Die Verzerrungen der Oktaederabstände  $d_{\text{M}^{2+}\text{-O}^{2-}}$  älterer Untersuchungen sind wahrscheinlich nicht für den  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ -Typ charakteristisch. Die verbesserte Meßgenauigkeit an dieser Verbindung

( $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ ) als auch an  $\alpha\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ <sup>1</sup> läßt erkennen, daß strukturbestimmende Polyeder dieses Typs ausgeglichen aufgebaut sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die wertvolle Unterstützung mit Sachmitteln. Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage PDP 10 der Universität Kiel ausgeführt.

<sup>1</sup> H. PAUSCH u. Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, Z. Anorg. Allg. Chem. **405**, 113 [1974].

<sup>2</sup> H. PAUSCH u. Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, Z. Anorg. Allg. Chem. **405**, 1 [1974].

<sup>3</sup> P. M. HILL, H. S. PEISER u. J. R. RAIT, Acta Crystallogr. **9**, 981 [1956].

<sup>4</sup> B. F. DECKER u. J. S. KASPER, Acta Crystallogr. **10**, 332 [1957].

<sup>5</sup> Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM u. H. G. v. SCHNERING, Z. Anorg. Allg. Chem. **336**, 295 [1965].

<sup>6</sup> Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, Z. Anorg. Allg. Chem. **358**, 198 [1968].

<sup>7</sup> R. v. SCHENCK u. Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, Z. Anorg. Allg. Chem. **398**, 24 [1973].

<sup>8</sup> W. F. FORD u. W. J. REES, Trans. Brit. Ceram. Soc. **48**, 291 [1949].

<sup>9</sup> A. BURDESE, Ric. Scient. **22**, 259 [1952].