

Zur Kenntnis von $\text{Mg}_{2-x}\text{Zn}_x\text{GaV}_3\text{O}_{11}$ ($x=0,3$)

C. Müller und Hk. Müller-Buschbaum

*Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstr.
40–60, W-2300 Kiel (FRG)*

(Eingegangen am 19. Dezember 1991)

Abstract

Single crystals of the previously unknown phase $\text{Mg}_{1,7}\text{Zn}_{0,3}\text{GaV}_3\text{O}_{11}$ were prepared by solid state reaction. X-ray investigations revealed triclinic symmetry, space group $C_i^1 - P\bar{1}$; $a = 6.420 \text{ \AA}$; $b = 6.801 \text{ \AA}$; $c = 10.009 \text{ \AA}$; $\alpha = 97.55^\circ$; $\beta = 102.75^\circ$; $\gamma = 101.51^\circ$; $Z = 2$. Trigonal bipyramidal coordination is observed around Mg^{2+} and Zn^{2+} ions, and octahedral coordination around other Mg^{2+} and Ga^{3+} ; V^{5+} sites are in edge-connected trigonal bipyramids and isolated VO_4 tetrahedra. The crystal structure is discussed in detail.

Zusammenfassung

Einkristalle der unbekannten Phase $\text{Mg}_{1,7}\text{Zn}_{0,3}\text{GaV}_3\text{O}_{11}$ wurden mit Hilfe von Feststoffreaktionen dargestellt. Die röntgenographische Untersuchung führte zu trikliner Symmetrie, Raumgruppe $C_i^1 - P\bar{1}$; $a = 6,420 \text{ \AA}$; $b = 6,801 \text{ \AA}$; $c = 10,009 \text{ \AA}$; $\alpha = 97,55^\circ$; $\beta = 102,75^\circ$; $\gamma = 101,51^\circ$; $Z = 2$. Trigonale Bipyramiden um $\text{Mg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$, Oktaeder um $\text{Mg}^{2+}/\text{Ga}^{3+}$, kantenverknüpfte trigonale Bipyramiden um V^{5+} und isolierte VO_4 -Tetraeder werden vorgestellt und diskutiert.

1. Einleitung

Oxovanadate des Zinks und Magnesiums sind häufig untersucht worden. Aus der Fülle von Publikationen seien Substanzen der Zusammensetzung MV_2O_6 mit $\text{M} = \text{Mg}$ [1], Zn [2, 3] und $\text{M}_2\text{V}_2\text{O}_7$ mit $\text{M} = \text{Mg}$ [4] sowie Zn [5] aufgeführt. Bekannt sind ferner MgV_3O_8 [6], ZnV_3O_8 [7], $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [8, 9] und $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [10]. Daneben existiert eine zinkreiche Verbindung $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ [11]. Mischkristalle der Zusammensetzung $\text{Mg}_{2-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_8$ wurden für $x = 0,75$ und $x = 1,71$ untersucht [12].

Bei Versuchen, in $(\text{Mg,Zn})\text{V}_3\text{O}_8$ Mg^{2+} gegen kleine dreiwertige Ionen zu ersetzen, wurde eine neue Phase gefunden, die einen neuen Strukturtyp bildet. Über Synthese und Aufbau berichtet der folgende Beitrag.

2. Darstellung von $\text{Mg}_{1,7}\text{Zn}_{0,3}\text{GaV}_3\text{O}_{11}$ Einkristallen mit röntgenographischer Untersuchung

Zur Synthese von $\text{Mg}_{1,7}\text{Zn}_{0,3}\text{GaV}_3\text{O}_{11}$ Einkristallen wurden $\text{ZnO}:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5 = 2:1:8$ zu Tabletten verpreßt und auf einer MgO -Tablette

TABELLE 1

Kristallographische Daten und Meßbedingungen für $\text{Mg}_{1,7}\text{Zn}_{0,3}\text{GaV}_3\text{O}_{11}$

Diffraktometer	4-Kreis, Siemens AED 2
Strahlung/Monochromator	Mo $K\alpha$ /Graphit
Korrekturen	Polarisations- u. Lorentzfaktor
Time/step (s)	0,5
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$C_2^1 - P\bar{1}$
Zahl der Formeleinheiten	2
Zellparameter (\AA)	$a = 6,420(3)$; $b = 6,801(3)$; $c = 10,009(5)$
(Grad)	$\alpha = 97,55(4)$; $\beta = 102,75(4)$; $\gamma = 101,51(3)$
Zellvolumen (\AA^3)	410,51
Reflexeanzahl	3613
Parameteranzahl	68
Gütefaktor	$R = 0,055$ (für 2543 Reflexe mit $(F_0 > 6\sigma(F_0))$)

an Luft über 3 Tage auf 940 °C erhitzt. Das Oxidgemisch sinterte stark zusammen und reagierte mit dem MgO-Trägermaterial. An der Grenzfläche entstanden braune Kristalle, die mechanisch abgetrennt wurden. Mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) wurden die Kriställchen analytisch untersucht. Eine standardfreie Meßtechnik ergab ein Verhältnis von $\text{Mg}:\text{Zn}:\text{Ga}:\text{V} = 2:0,3:0,95:2,9$. Diese Werte stimmen relativ gut mit der röntgenographisch ermittelten Formel überein. Zur Darstellung mikrokristalliner Präparate wird ein Gemenge der Oxide der ermittelten Zusammensetzung zu Tabletten verpreßt und 48 h auf 940 °C erhitzt. Ein phasenreines Produkt ist nicht zu erhalten [13].

Mit Weissenbergaufnahmen und Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die Gitterkonstanten und Reflexintensitäten bestimmt. Diese sind mit den Meßbedingungen in Tabelle 1 zusammengestellt. Mit dem Programm SHELXS-86 [14] wurden die Atomlagen ermittelt und mit dem Programm SHELX-76 [15] Die Parameter verfeinert. In Tabelle 2 sind die endgültigen Werte wiedergegeben. Mit den Parametern von Tabelle 2 berechnen sich die in Tabelle 3 aufgeführten wichtigsten Metall-Sauerstoffabstände.

3. Beschreibung der Kristallstruktur mit Diskussion

$\text{Mg}_{1,7}\text{Zn}_{0,3}\text{GaV}_3\text{O}_{11}$ zeigt einige kristallchemische Besonderheiten. Die Röntgenstrukturanalyse ergab sechs Punktlagen. Drei Lagen enthalten V^{5+} , die anderen drei sind statistisch mit Mg^{2+} und Ga^{3+} bzw. Mg^{2+} und Zn^{2+} besetzt. Übersichtlich sind die Koordinationen der (Mg,Ga)-Positionen, die in Abb. 1 als Teil der Kristallstruktur dargestellt sind. In Abb. 1(a) sind die Lagen (Mg, Ga)(2) schraffiert hervorgehoben; zur besseren Übersicht wurde das Oktaeder um (Mg, Ga)(1) offen gezeichnet. Die Polyeder um die Lagen (I) und (II) sind über Kanten zu M_4O_{18} -Oktaederblöcken verknüpft. An diese

TABELLE 2

Atomparameter^a und isotrope Temperaturfaktoren für $\text{Mg}_{1,7}\text{Zn}_{0,3}\text{GaV}_3\text{O}_{11}$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)
I 0,5Mg ²⁺ /0,5Ga ³⁺	0,7337(2)	0,9949(2)	0,7268(1)	0,84(2)
II 0,5Mg ²⁺ /0,5Ga ³⁺	0,8082(2)	0,3261(2)	0,9551(1)	0,74(1)
III 0,68Mg ²⁺ /0,32Zn ²⁺	0,3271(2)	0,6262(2)	0,6652(1)	0,69(3)
V1	0,1954(2)	0,0730(2)	0,6205(1)	0,63(1)
V2	0,8280(2)	0,5116(2)	0,7068(1)	0,64(1)
V3	0,2432(2)	0,1735(2)	0,9710(1)	0,63(1)
O1	0,7583(7)	0,2970(7)	0,7772(5)	0,87(6)
O2	0,3084(8)	0,3158(7)	0,6490(5)	1,14(6)
O3	0,3955(7)	0,9395(7)	0,6604(5)	0,94(6)
O4	0,6564(8)	0,6844(7)	0,7193(5)	1,04(6)
O5	0,8057(9)	0,4294(8)	0,5409(6)	1,46(7)
O6	0,7792(8)	0,0240(7)	0,9360(5)	1,00(6)
O7	0,8898(8)	0,03742(7)	0,2177(5)	1,03(6)
O8	0,1272(7)	0,03747(7)	0,0162(5)	0,78(6)
O9	0,1244(8)	0,0070(8)	0,4290(3)	1,16(7)
O10	0,5024(10)	0,2802(9)	0,9889(6)	1,79(8)
O11	0,1181(9)	0,0646(8)	0,7988(5)	1,36(7)

^aIn der Raumgruppe $C_4^1-P\bar{1}$ besetzen alle Atome die Punktlage 2i.

TABELLE 3

Interatomare Abstände (Å) für $\text{Mg}_{1,7}\text{Zn}_{0,3}\text{GaV}_3\text{O}_{11}$

I	Mg/Ga1–O9	1,972(6)	V1–O2	1,625(5)
	Mg/Ga1–O1	2,016(5)	V1–O3	1,723(6)
	Mg/Ga1–O6	2,027(5)	V1–O9	1,841(6)
	Mg/Ga1–O4	2,052(6)	V1–O9	1,947(5)
	Mg/Ga1–O3	2,066(5)	V1–O11	1,960(6)
	Mg/Ga1–O11	2,344(6)		
II	Mg/Ga2–O10	1,911(7)	V2–O5	1,646(6)
	Mg/Ga2–O8	1,967(7)	V2–O1	1,725(5)
	Mg/Ga2–O8	2,017(5)	V2–O4	1,770(6)
	Mg/Ga2–O6	2,021(5)	V2–O7	1,771(5)
	Mg/Ga2–O1	2,110(5)		
	Mg/Ga2–O7	2,138(5)		
III	Mg/Zn–O5	2,004(6)	V3–O10	1,637(6)
	Mg/Zn–O4	2,006(5)	V3–O11	1,727(5)
	Mg/Zn–O7	2,008(6)	V3–O6	1,733(6)
	Mg/Zn–O2	2,073(6)	V3–O8	1,739(5)
	Mg/Zn–O3	2,097(5)		
	O9–O9	2,357(12)		

schließen sich auf beiden Seiten über gemeinsame Kanten verzerrte (Mg, Zn)O₅-Bipyramiden an. Abbildung 1(b) zeigt die gleiche Anordnung mit enger Schraffur um (Mg, Ga)(1). Wesentliche Teile der Kristallstruktur sind somit

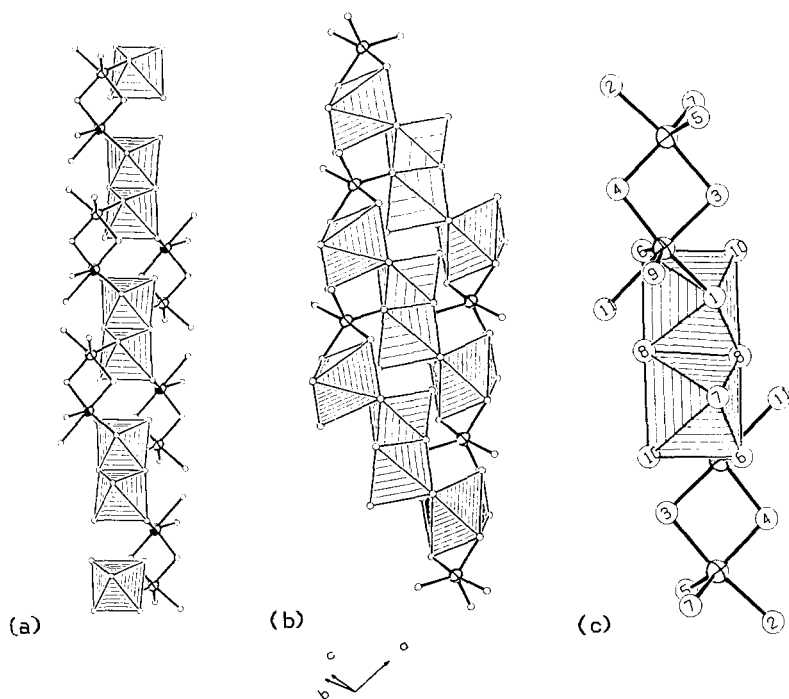


Abb. 1. Ausschnitte aus der Kristallstruktur von $\text{Mg}_{1.7}\text{Zn}_{0.3}\text{GaV}_3\text{O}_{11}$. (a) Verknüpfung der Koordinationspolyeder um $(\text{Mg}, \text{Ga})(2)$ (schraffiert), $(\text{Mg}, \text{Ga})(1)$ und (Mg, Zn) (beides offene Polyeder). Große Kugel mit Segment, $(\text{Mg}, \text{Ga})(1)$; große Kugel mit Kreuz, (Mg, Zn) ; kleine Kugel, O^{2-} . (b) Anordnung wie unter (a), jedoch $(\text{Mg}, \text{Ga})(1)$ mit enger Schraffur. (c) Verteilung der Sauerstofflagen um einen Polyederblock: ... Mo_5 -Bipyramide– M_4O_{18} -Oktaederblock– Mo_5 -Bipyramide in $\text{Mg}_{1.7}\text{Zn}_{0.3}\text{GaV}_3\text{O}_{11}$.

aus Polyederblöcken der Reihenfolge ... Mo_5 -Bipyramide– M_4O_{18} -Oktaederblock– Mo_5 -Bipyramide... aufgebaut. Diese sind, wie die Abb. 1(a) und 1(b) erkennen lassen, über eine Ecke der Bipyramide und einer Ecke der M_4O_{18} -Blöcke zu eindimensionalen Polyedersträngen verknüpft. Abbildung 1(c) zeigt ergänzend hierzu, welche Sauerstofflagen an welcher Stelle am Aufbau der Polyederstränge beteiligt sind.

Bereits der Versuch, weitere Koordinationspolyeder zur dreidimensionalen Vernetzung der diskutierten Polyederstränge einzuzichnen, führt in Abb. 2(a) zu einer unübersichtlichen Darstellung, obwohl die bipyramidal koordinierten Lagen (Mg, Zn) und $\text{V}(1)$ in offener Form gezeichnet wurden. Zu erkennen sind eng schraffierte Tetraeder um $\text{V}(2)$, weit schraffierte um $\text{V}(3)$ und offene trigonale Bipyramiden um $\text{V}(1)$. Letztere bilden, wie Abb. 2(b) getrennt zeigt, ein Bipyramidendoppel. V^{5+} in trigonal bipyramidalen Koordination ist relativ selten, man beachte den kurzen $\text{O}(9)$ – $\text{O}(9)$ -Abstand der verknüpfenden Kante. Ähnliche Polyederdoppel wurden beispielsweise an $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [4], SrMgV_2O_7 [16] und $\alpha\text{-Hg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [17] beobachtet.

Durch die Polyeder um $\text{V}(1)$ – $\text{V}(3)$ werden die in Abb. 1 gezeichneten Polyederstränge dreidimensional vernetzt.

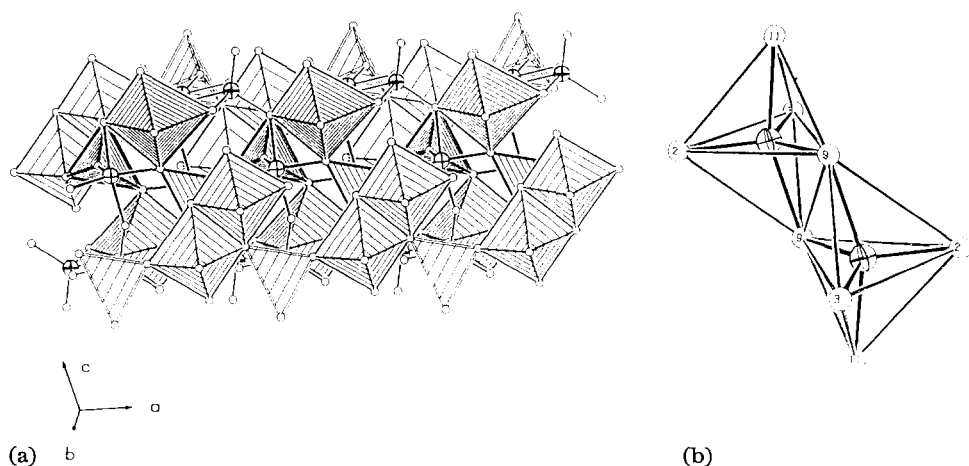


Abb. 2. (a) Darstellung sämtlicher Koordinationspolyeder um die sechs Metallagen. V(3)O₄-Tetraeder, eng schraffiert; V(2)O₄-Tetraeder, weit schraffiert; (Mg, Ga)(1)O₆-Oktaeder, eng schraffiert; (Mg, Ga)(2)O₆-Oktaeder, weit schraffiert; Bipyramiden um (Mg, Zn) (große Kugel mit Kreuz) und V(1) (große Kugel mit Schnitt) offen gezeichnet. (b) Bipyramidendoppel um V(1) mit gemeinsamer Kante über O(9).

Ga³⁺ zeigt oktaedrische Umgebung durch O²⁻. Diese wird offenbar durch die statistische Mitbesetzung dieser Punktlagen durch Mg²⁺ begünstigt. Wegen der gleichen Anzahl an Elektronen sind Ga³⁺ und Zn²⁺ mit Röntgenmethoden nicht zu unterscheiden. Bei der Besetzung der drei statistisch besetzten Punktlagen I–III (vgl. Tabelle 2) wurde ursprünglich von einer Gleichverteilung von Mg²⁺, Zn²⁺ und Ga³⁺ ausgegangen. Die Verfeinerung der Besetzungsfaktoren ergab jedoch eine Anreicherung der schwereren Ionen auf den Lagen I und II. Die Lage III enthält deutlich weniger Elektronendichte. Unter Berücksichtigung der analytisch erhaltenen Zusammensetzung muß Zn²⁺ die Lage III mit Mg²⁺ gemeinsam besetzen. Dafür spricht auch, daß das Polyeder um diese Position eine trigonale Bipyramide ist, die z.B. in Zn₄V₂O₉ [11] für Zn²⁺ beobachtet wurde. Eine Untersuchung an (Mg, M)₃(PO₄)₂ [18] M = Zn²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mg²⁺ und Mn²⁺ zeigt auf, daß in der dargestellten Reihenfolge Zn²⁺ bevorzugt trigonale Bipyramiden anstelle von Oktaedern besetzt. Die in Tabelle 2 aufgeführte Metallverteilung verbessert den Gütefaktor gegenüber einer total statistischen Verteilung [13]. Berechnungen des Coulombanteils der Gitterenergie [19, 20] unterstützen die angenommene Besetzung der Punktlagen durch Ga³⁺ und Zn²⁺.

Die Mg²⁺-Ionen sind in vorliegender Kristallstruktur oktaedrisch und trigonal bipyramidal koordiniert. Letzteres Polyeder ist für Mg²⁺ untypisch, jedoch bereits beobachtet worden. Beispiele für Mg²⁺ in trigonal Bipyramidalen Koordination sind: M₃(PO₄)₂ mit M = Mg²⁺ [21], Mg/Zn [18, 22] und Mg/Co [23], LiMgBO₄ [24] und NaMg₄(PO₄)₃ [25].

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß Mg_{1,7}Zn_{0,3}GaV₃O₁₁ das erste Oxovanadat(V) ist, welches Ga³⁺ im kationischen Teil der Kristallstruktur enthält.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage VAX 8550 der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifiziertem ORTEP-Programm [26, 27] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Zusammenarbeit mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56027, des Autors und Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

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

Literatur

- 1 H. N. Ng und C. Calvo, *Can. J. Chem.*, **50** (1972) 3619.
- 2 J. Angenault und A. Rimsky, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, **267** (1968) 227.
- 3 G. D. Andreotti, G. Calestani, A. Monteners und M. Bettinelli, *Z. Kristallogr.*, **168** (1984) 53.
- 4 R. Gopal und C. Calvo, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **30** (1974) 2491.
- 5 R. Gopal und C. Calvo, *Can. J. Chem.*, **51** (1973) 1004.
- 6 M. Saux und J. Galy, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, **276** (1973) 81.
- 7 P. J. Lloyd und J. Galy, *Cryst. Struct. Commun.*, **2** (1973) 205.
- 8 N. Krishnamachari und C. Calvo, *Can. J. Chem.*, **49** (1971) 1629.
- 9 A. Durif, *Anal. Chem.*, **31** (1959) 1741.
- 10 R. Gopal und C. Calvo, *Can. J. Chem.*, **49** (1971) 3056.
- 11 M. Waburg und Hk. Müller-Buschbaum, *Monatsh. Chem.*, **117** (1986) 131.
- 12 M. Soll, R. Vogt und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.*, **176** (1991) 61.
- 13 C. Müller, *geplante Dissertation*, Universität Kiel, 1992.
- 14 G. M. Sheldrick, *Program for the Solution of Crystal Structures*, Göttingen, 1986.
- 15 G. M. Sheldrick, *SHELX-Program for Crystal Structure Determination*, Version 1.1.1976, Cambridge, 1976.
- 16 Yu. A. Velikodnyi, V. K. Trunov, O. V. Kudin und V. D. Zhuralev, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **30** (1985) (4) 386.
- 17 M. Quarton, J. Angenault und A. Rimsky, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **29** (1973) 567.
- 18 A. G. Nord und T. Stefanidis, *Mater. Res. Bull.*, **15** (1980) 1183.
- 19 R. Hoppe, *Angew. Chem.*, **78** (1966) 52.
- 20 R. Hoppe, *Adv. Fluorine Chem.*, **6** (1970) 387.
- 21 A. G. Nord und P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.*, **22** (1968) 1466.
- 22 A. G. Nord, *Mater. Res. Bull.*, **12** (1977) 563.
- 23 A. G. Nord und T. Stefanidis, *Z. Kristallogr.*, **153** (1980) 141.
- 24 R. Norrestan, *Z. Kristallogr.*, **187** (1989) 103.
- 25 M. Ben Amara, M. Vlasse, R. Olazcuaga, G. Le Flem und P. Hagenmuller, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **39** (1983) 936.
- 26 C. K. Johnson, *Rep. ORNL-3794*, 1965 (Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN).
- 27 K.-B. Plötz, *Dissertation*, Universität Kiel, 1982.