

Zur Kenntnis von $\text{Zn}_2\text{GaV}_3\text{O}_{11}$

C. Müller und Hk. Müller-Buschbaum

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

(Eingegangen am 31. Augustus 1992)

Abstract

Single crystals of the so far unknown compound $\text{Zn}_2\text{GaV}_3\text{O}_{11}$ were prepared by solid state reactions. X-Ray investigations show triclinic symmetry, space group $C_i^1-P\bar{1}$, $a = 6.449(2)$; $b = 6.834(2)$, $c = 9.905(6)$ Å, $\alpha = 97.80(4)$, $\beta = 101.89(4)$, $\tau = 101.24(3)^\circ$, $Z = 2$. It is isotypic to $\text{Mg}_{1.7}\text{Zn}_{0.3}\text{GaV}_3\text{O}_{11}$. The crystal chemistry, especially the coordination of statistically distributed Ga^{3+} and Zn^{2+} will be discussed.

Zusammenfassung

Einkristalle der bisher unbekannt Verbindung $\text{Zn}_2\text{GaV}_3\text{O}_{11}$ wurden durch Feststoffreaktionen erhalten und mit Hilfe von Röntgenbeugungsmethoden untersucht. $\text{Zn}_2\text{GaV}_3\text{O}_{11}$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $C_i^1-P\bar{1}$ mit $a = 6.449(2)$; $b = 6.834(2)$, $c = 9.905(6)$ Å, $\alpha = 97.80(4)$, $\beta = 101.89(4)$, $\tau = 101.24(3)^\circ$, $Z = 2$ und ist isotyp zu $\text{Mg}_{1.7}\text{Zn}_{0.3}\text{GaV}_3\text{O}_{11}$. Die Kristallchemie, insbesondere die Koordination von Ga^{3+} und Zn^{2+} in statistischer Verteilung wird diskutiert.

1. Einleitung

Die kürzlich beschriebene Phase $\text{Mg}_{1.7}\text{Zn}_{0.3}\text{GaV}_3\text{O}_{11}$ [1] ist Vertreter eines neuen Strukturtyps mit kristallchemischen Besonderheiten. Diese betreffen statistisch mit Mg^{2+} , Ga^{3+} und Zn^{2+} besetzte Punktlagen sowie Ga^{3+} in oktaedrischer und Mg^{2+} und Zn^{2+} in trigonal bipyramidaler Koordination. Die Zuordnung der einzelnen Ionen auf bestimmte Punktlagen war schwierig und führte zu dem Schluß, daß $\text{Mg}_{1.7}\text{Zn}_{0.3}\text{GaV}_3\text{O}_{11}$ das erste Oxovanadat(V) mit Ga^{3+} im kationischen Teil der Kristallstruktur ist. Im Hinblick auf die komplizierte und nicht eindeutige Besetzung der Metallpunktlagen mit den genannten drei Ionen erschien es wichtig, eine isotype Substanz mit nur zwei Kationen wie Mg^{2+} und Ga^{3+} bzw. Zn^{2+} und Ga^{3+} darzustellen. Versuche in diese Richtung hatten jetzt Erfolg und führten zur Substanz $\text{Zn}_2\text{GaV}_3\text{O}_{11}$, über deren Darstellung, Kristallstruktur und Metallverteilung der folgende Beitrag berichtet.

Oxovanadate mit Zn^{2+} und Mg^{2+} sind in den Beiträgen [2–13] beschrieben.

2. Darstellung und röntgenographische Untersuchung von $\text{Zn}_2\text{GaV}_3\text{O}_{11}$

Ga_2O_3 und V_2O_5 wurden im Verhältnis 1:3 innig vermengt und zu Tabletten verpreßt. Um eine vorzeitige

Reaktion von ZnO mit V_2O_5 zu vermeiden, wurde der Reaktionsmischung kein ZnO zugesetzt, sondern von der Oberfläche her eindiffundiert. Dies geschah durch Oberflächenkontakt von $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ mit ZnO -Tabletten. Innerhalb von vier Tagen bildeten sich bei 680°C an der Grenzschicht der Tabletten hellbraune, stäbchenförmige Einkristalle von $\text{Zn}_2\text{GaV}_3\text{O}_{11}$. Mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) wurden mehrere Kristalle analytisch untersucht. Mit standardfreier Messtechnik ergab sich ein Verhältnis der Metalle $\text{Zn}/\text{Ga}/\text{V} = 1.9/0.8/3.2$. Die Röntgenstrukturanalyse führte später zur exakten Zusammensetzung $\text{Zn}_2\text{GaV}_3\text{O}_{11}$.

Ausgesuchte Einkristalle wurden mit Filmaufnahmen und Vierkreisdiffraktometermessungen untersucht. Angaben über die Meßbedingungen und kristallographischen Daten enthält Tabelle 1. Mit Hilfe des Programms SHELX-76 [14] wurden die Atomparameter verfeinert. Tabelle 2 gibt die endgültigen Werte wieder. Mit diesen Daten berechnen sich die in Tabelle 3 zusammengestellten interatomaren Abstände.

3. Diskussion

$\text{Zn}_2\text{GaV}_3\text{O}_{11}$ kristallisiert im gleichen Strukturtyp wie $\text{Mg}_{1.7}\text{Zn}_{0.3}\text{GaV}_3\text{O}_{11}$. Da die Kristallstruktur bereits beschrieben wurde, soll hier nur eine Zusammenfassung

TABELLE 1. Kristallographische Daten und Meßbedingungen für $Zn_2GaV_{11}O_{11}$

Gitterkonstanten (Å)	$a = 6.449(2)$ $b = 6.834(2)$ $c = 9.905(6)$ $\alpha = 97.80(4)$ $\beta = 101.89(4)$ $\tau = 101.24(3)$
Zellvolumen (Å ³)	412.31
Raumgruppe	$C_i^1-P\bar{1}$ (Nr. 2)
Diffraktometer	4-Kreis, Philips PW1100 modifiziert durch Stoe
Strahlung/Monochromator	Mo $K\alpha$ /Graphit
Korrekturen	Polarisations- und Lorentzfaktor
Meßzeit/-schritt (s)	0.5–4.0
Zahl der Formeleinheiten	2
Vermessene Reflexe	3633
Parameteranzahl	68
Gütefaktor	
für isotrop verfeinerte Temperaturfaktoren	$R = 0.060$
für 1339 Reflexe mit ($F_0 > 6\sigma(F_0)$)	$R_w = 0.055$ $W_i = 1.8253\sigma^2 F_0$ $R_w = \sum \ F_o\ - F_c \cdot W_1^{1/2} / \sum (F_o \cdot W_1^{1/2})$

TABELLE 2. Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren für $Zn_2GaV_3O_{11}$. In der Raumgruppe $C_i^1-P\bar{1}$ besetzen alle Atome die Punktlage 2i

Atom	x	y	z	B (Å ²)
M1 ^a	0.7256(3)	0.9958(3)	0.7238(2)	1.17(3)
M2 ^a	0.8102(3)	0.3252(3)	0.9975(2)	1.12(3)
M3 ^a	0.3282(3)	0.6266(3)	0.6676(2)	1.19(3)
V1	0.1988(4)	0.0732(4)	0.6169(1)	0.90(4)
V2	0.8258(4)	0.5129(4)	0.7074(3)	0.89(4)
V3	0.2517(4)	0.1767(4)	0.9754(3)	0.83(4)
O1	0.756(2)	0.299(2)	0.780(1)	1.46(20)
O2	0.308(2)	0.314(2)	0.642(1)	1.44(19)
O3	0.397(2)	0.941(2)	0.649(1)	1.39(18)
O4	0.654(2)	0.683(2)	0.719(1)	1.19(18)
O5	0.806(2)	0.431(2)	0.541(1)	1.77(20)
O6	0.781(2)	0.024(2)	0.934(1)	1.37(19)
O7	0.893(2)	0.375(2)	0.217(1)	1.45(19)
O8	0.129(2)	0.375(2)	0.016(1)	0.96(17)
O9	0.117(2)	0.005(2)	0.425(1)	1.82(21)
O10	0.512(2)	0.284(2)	0.003(1)	2.13(22)
O11	0.146(2)	0.075(2)	0.805(1)	1.79(20)

^a0.333Ga + 0.667Zn.

der wichtigsten Strukturmerkmale gegeben werden. Abb. 1 zeigt die Koordinationspolyeder von $Zn_2GaV_3O_{11}$ und deren Verknüpfung. Man erkennt die für V^{5+} typischen VO_4 -Tetraeder der Lagen V(2) und V(3) (eng schraffiert), die zueinander isoliert auftreten. Selten in der Chemie der Oxovanadate ist die zusätzlich zu beobachtende trigonal bipyramidale Koordination (offene Darstellung) um V(1). Zwei VO_5 -Bipyramiden verknüpfen über eine Kante zu V_2O_8 -Baugruppen, die wiederum über Ecken mit zwei VO_4 -Tetraedern eine größere V_4O_{14} -Einheit bilden. Eine solche Baugruppe wird auch in $SrMgV_2O_7$ [15] beobachtet.

TABELLE 3. Interatomare Abstände (Å) für $Zn_2GaV_3O_{11}$ mit Standardabweichungen in Klammern

M1–O9	1.954(12)	V1–O2	1.622(13)
–O1	2.031(14)	–O3	1.706(15)
–O6	2.014(10)	–O9	1.833(10)
–O4	2.089(14)	–O9	1.942(13)
–O3	2.037(12)	–O11	1.961(11)
–O11	2.589(12)		
M2–O10	1.902(13)	V2–O5	1.637(10)
–O8	1.983(13)	–O1	1.737(13)
–O8	2.038(14)	–O4	1.764(15)
–O6	2.029(13)	–O7	1.783(12)
–O1	2.087(10)		
–O7	2.092(10)		
M3–O5	2.021(10)	V3–O10	1.645(12)
–O4	2.003(13)	–O11	1.679(10)
–O7	2.003(13)	–O6	1.741(13)
–O2	2.092(14)	–O8	1.739(15)
–O3	2.149(14)		
		O9–O9	2.324(25)

Die weiteren, mit Zn^{2+} und Ga^{3+} statistisch besetzten Punktlagen M(1) (eng schraffiert) und M(2) (weit schraffiert) sind oktaedrisch und M(3) (offen gezeichnet) trigonal-bipyramidal von O^{2-} koordiniert. Abb. 1 zeigt, daß die M(1) O_6 - und M(2) O_6 -Oktaeder über Kanten verknüpfen, es entstehen M_4O_{18} -Oktaederblöcke. An diese schließen sich an beiden Seiten über Kanten die M(3) O_5 -Bipyramiden an, die somit längs [010] zu Polymersträngen verknüpfen.

Das in der Einleitung für $Mg_{1.7}Zn_{0.3}GaV_3O_{11}$ erwähnte Problem der ungeordneten Besetzung der Metallagen mit Mg^{2+} , Zn^{2+} und Ga^{3+} reduziert sich in

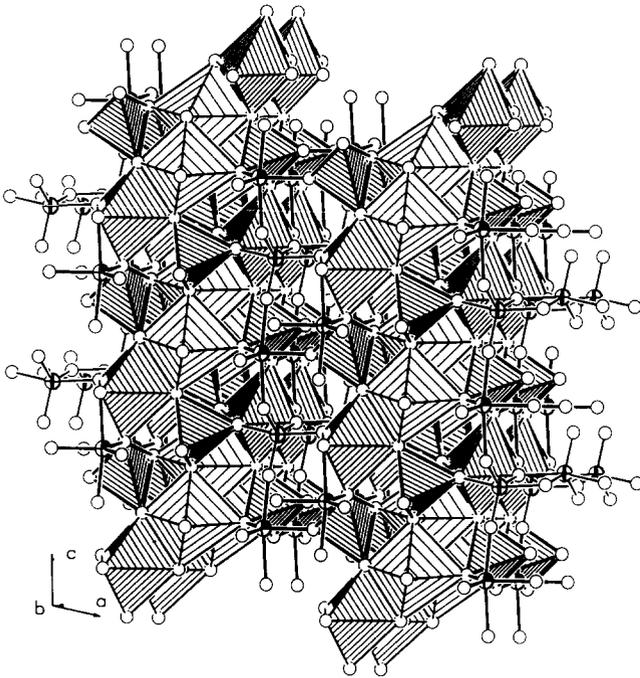


Abb. 1. Verknüpfung von Koordinationspolyedern in $Zn_2GaV_3O_{11}$. Tetraeder um V(2) und V(3) eng schraffiert, trigonale Bipyramide um V(1) (Kugel mit Kreuz) in offener Darstellung, Oktaeder um M(1) und M(2) eng und weit schraffiert, Bipyramide um M(3) (Kugel mit Segment) in offener Darstellung. M(1)–M(3) sind mit Zn^{2+} und Ga^{3+} statistisch besetzt.

der hier untersuchten Substanz $Zn_2GaV_3O_{11}$ auf zwei Ionen. Wegen des gleichen Streuvermögens von Zn^{2+} und Ga^{3+} gegenüber Röntgenstrahlen kann mit dieser Methode nicht zwischen einer geordneten oder statistischen Verteilung unterschieden werden. Berechnungen des Coulombanteils der Gitterenergie [16, 17] zeigen, daß bei einer geordneten Metallverteilung der Coulombterm der Gitterenergie größer ist, als bei statistischer Verteilung. Dies ist jedoch eine allgemeine Beobachtung, die grundsätzlich gegen statistische Verteilungen spricht. Betrachtet man die auf einzelne Punktlagen entfallenden partiellen Werte der Coulombenergie (MAPLE), so sind diese insbesondere für die O^{2-} -Ionen bei statistischer Ladungsverteilung ausgeglichener [18]. Die ausgewogeneren MAPLE-Werte sprechen somit für eine statistische Verteilung gemäß Tabelle 2.

Es sei angemerkt, daß in der früher untersuchten Phase $Mg_{1.7}Zn_{0.3}GaV_3O_{11}$ die Lage M(3) (bipyramidale Koordination) nur von Zn^{2+} und Mg^{2+} besetzt war. Eine Mitbesetzung mit Ga^{3+} konnte ausgeschlossen werden [1]. In der hier untersuchten Substanz $Zn_2GaV_3O_{11}$ ist überraschenderweise Ga^{3+} bei total statistischer Verteilung doch in bipyramidaler Koordination zu finden.

Ein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Stoffen $Mg_{1.7}Zn_{0.3}GaV_3O_{11}$ und $Zn_2GaV_3O_{11}$ liegt in

den Abständen M(1)–O der oktaedrisch koordinierten Lage M(1). In $Mg_{1.7}Zn_{0.3}GaV_3O_{11}$ schwanken diese von 1.97–2.34 Å, so daß ein verzerrtes Oktaeder resultiert. In $Zn_2GaV_3O_{11}$ ist dagegen der Abstand M(1)–O(11) mit 2.59 Å deutlich länger als die übrigen fünf kürzeren (1.95–2.09 Å). Das Oktaeder um die Lage M(1) kann unter Vernachlässigung des langen Abstandes auch als tetragonale Pyramide aufgefaßt werden.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage VAX 8550 der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifiziertem ORTEP-Programm [19, 20] 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-56662, 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 C. Müller und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.*, 185 (1992) 163.
- 2 H. N. Ng und C. Calvo, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 3619.
- 3 J. Angenault und A. Rimsky, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 267 (1968) 227.
- 4 G. D. Andreotti, G. Calestani, A. Monteners und M. Bettinelli, *Z. Kristallogr.*, 168 (1984) 53.
- 5 R. Gopal und C. Calvo, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 30 (1974) 2491.
- 6 R. Gopal und C. Calvo, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 1004.
- 7 M. Saux und J. Galy, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 276 (1973) 81.
- 8 P. J. Lloyd und J. Galy, *Cryst. Struct. Commun.*, 2 (1973) 205.
- 9 N. Krishnamachari und C. Calvo, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 1629.
- 10 A. Durif, *Anal. Chem.*, 31 (1959) 1741.
- 11 R. Gopal und C. Calvo, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 3056.
- 12 M. Waburg und Hk. Müller-Buschbaum, *Monatsh. Chem.*, 117 (1986) 131.
- 13 M. Soll, R. Vogt und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.*, 176 (1991) 61.
- 14 G. M. Sheldrick, SHELX-Program for Crystal Structure Determination, Version 1.1.1976, Cambridge 1976.
- 15 Yu. A. Velikodnyi, V. K. Trunov, O. V. Kudin und V. D. Zhuralev, *Sov. Phys.-Crystallogr.*, 30 (1985) (4) 386.
- 16 R. Hoppe, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 52.
- 17 R. Hoppe, *Adv. Fluorine Chem.*, 6 (1970) 387.
- 18 C. Müller, geplante Dissertation, Universität Kiel 1993.
- 19 C. K. Johnson, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 1965.
- 20 K.-B. Plötz, Dissertation, Universität Kiel, 1982.