

Kationenverteilungen in einigen Zinnspinnel-Mischkristallen

G. VON BECKH, P. ZEGREANU UND M. TRÖMEL

*Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt a.M. 50, Bundesrepublik Deutschland*

Received September 18, 1980; in final form November 10, 1980

In inverse tin spinels $(Mg,M)_2SnO_4$ (with $M = Zn, Co,$ or Ni), the distribution of bivalent metal atoms was determined from samples which had been quenched from 1473 or 1073 K or cooled slowly. In Mg_2SnO_4 , zinc preferentially occupies tetrahedral sites with ΔG° values of about 18 kJ/g-atom. Cobalt and magnesium are equally distributed over octahedral and tetrahedral sites, whereas nickel occupies octahedral sites only. Lattice constants of $(Mg,Zn)_2SnO_4$ solid solutions deviate largely from Vegard's law, but depend linearly on the zinc concentrations in tetrahedral and octahedral sites, according to: $a = c_0 + c_1[Zn(tetr)] + c_2[Zn(oct)]$. Zinc in tetrahedral sites causes a lattice contraction; in octahedral sites, however, it causes a lattice expansion.

Die Verteilung der zweiwertigen Metallatome in den inversen $(Mg,M)_2SnO_4$ -Spinnel-Mischkristallen mit $M = Zn, Co,$ und Ni wurde an Proben bestimmt, die von 1473 oder 1073 K abgeschreckt oder langsam abgekühlt wurden. Zink zeigt gegenüber Magnesium eine deutliche Präferenz für Tetraederplätze mit ΔG° -Werten von ca. 18 kJ/Grammatom. Für Kobalt und Magnesium findet sich Gleichverteilung beider Atomarten auf Tetraeder- und Oktaederplätze, während Nickel ausschließlich Oktaederplätze besetzt. Die Gitterkonstanten der $(Mg,Zn)_2SnO_4$ -Mischkristalle zeigen starke Abweichungen von der Vegardschen Regel, hängen aber in guter Näherung gemäß: $a = c_0 + c_1[Zn(Tetr)] + c_2[Zn(Okt)]$ linear von den Konzentrationen der Zinkatome auf Tetraeder- und Oktaederplätzen ab. Dabei bewirkt Zink auf Tetraederplätzen in Mg_2SnO_4 eine Gitterkontraktion, auf Oktaederplätzen dagegen eine Gitteraufweitung.

Einleitung

Zinn(IV)spinelle der Formel $M_2^{II}SnO_4$ sind von mehreren zweiwertigen Metallen (Mg, Mn, Co, Zn) bekannt. Es sind inverse Spinelle (vgl. die Zusammenstellungen (1, 2)); dies stimmt damit überein, daß vierwertiges Zinn in der überwiegenden Zahl der Fälle durch Sauerstoff oktaedrisch koordiniert ist und tetraedrische Koordination in Oxiden unbekannt zu sein scheint. Zwischen diesen Zinnspinellen ist weitgehend Mischkristallbildung möglich (3-5). Aus der letztgenannten Untersuchung ist auch bekannt, daß Mg^{2+} und Zn^{2+} nicht nur

vollständig durch Co^{2+} , sondern teilweise auch durch Ni^{2+} ersetzt werden können.

Einige der Zinnspinnel-Mischkristallsysteme erscheinen besonders gut geeignet, die Präferenz zweiwertiger Metallatome für tetraedrische bzw. oktaedrische Sauerstoffkoordination experimentell zu untersuchen. Besetzen die Zinnatome ausschließlich Oktaederplätze, so stehen den zweiwertigen Metallatomen die gleiche Zahl von Oktaeder- und Tetraederplätzen zur Verfügung. Ist im System $(Mg,M)_2SnO_4$ das Metall M eines der genannten Übergangsmetalle, so verhält sich das Streuvermögen der drei Metalle für

Röntgenstrahlen etwa wie 1:2:4, und die Kationenverteilung kann auch aus Röntgen-Pulverdaten verhältnismäßig gut bestimmt werden. Wir haben für das System $(\text{Mg,Zn})_2\text{SnO}_4$ die Kationenverteilungen und die Gitterkonstanten als Funktion der Gesamtkonzentration an Zink bestimmt. Die Proben für diese Untersuchungen wurden von 1473 K bzw. 1073 K abgeschreckt; eine weitere Meßreihe wurde mit langsam abgekühlten Proben ausgeführt. Weitere, weniger umfangreiche Messungen wurden an $(\text{Mg,Co})_2\text{SnO}_4$ - und an $(\text{Mg,Ni})_2\text{SnO}_4$ -Mischkristallen vorgenommen.

Experimentelles

Zur Darstellung der Spinelle wurden die folgenden Ausgangssubstanzen verwendet: Zinn(IV)-oxid, weiß (99,9%, Riedel-de-Haën) oder ein Zinndioxid, das durch mehrstündiges Glühen von Zinn(II)-oxalat (purum, Fluka) bei 1273 K an der Luft erhalten worden war; Magnesiumhydroxidcarbonat (p.a., Merck); Zinkhydroxidcarbonat (rein, Merck); Kobaltoxid, (rein, Merck); Nickelhydroxidcarbonat, (reinst, Merck). Durch mehrstündiges Erhitzen auf 870–1120 K wurden die Hydroxidcarbonate in die Oxide überführt; Kobaltoxid wurde mehrere Stunden auf 870 K erhitzt; anschließend wurde der Kobaltgehalt durch Reduktion im Wasserstoffstrom bei 1300 K bestimmt.

Stöchiometrisch eingewogene Mischungen der Oxide wurden sorgfältig verrieben und in Platinschiffchen im Rohrofen unter Luftzutritt mehrere Stunden auf 1470–1620 K erhitzt, bis die röntgenographische Untersuchung nur noch die Reflexe der homogenen Spinellphasen anzeigte. Die einzige Ausnahme hiervon bildeten zwei Proben von $(\text{Mg,Ni})_2\text{SnO}_4$, bei denen die Umsetzung unvollständig blieb (s. unten). Mg_2SnO_4 , Zn_2SnO_4 und ihre Mischkristalle waren farblos, Co_2SnO_4

schwarz, die $(\text{Mg,Co})_2\text{SnO}_4$ -Mischkristalle hellblau bis blauschwarz und die $(\text{Mg,Ni})_2\text{SnO}_4$ -Mischkristalle bläulichgrün; im Gemisch mit nicht umgesetztem NiO zeigten sie einen gelblichgrünen Farbton.

Proben der Spinelle wurden in einem kleinen Platintiegel im vertikalen Rohrofen 16 Stunden auf 1073 K bzw. 4 Stunden auf 1473 K erhitzt und anschließend in ein Gefäß mit flüssigem Stickstoff fallen gelassen.

Die röntgenographische Untersuchung erfolgte mit einem Siemens-Pulverdiffraktometer bzw. mit einer Zählrohr-Guinier-Apparatur Huber System 600 unter Verwendung von nickelgefilterter ($\lambda = 154,2 \text{ pm}$) $\text{CuK}\alpha_1$ - bzw. an Quarz monochromatisierter $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung. Übersichtsaufnahmen und Bestimmungen der Reflexintensitäten wurden mit dem Zählrohrdiffraktometer ausgeführt. Die Reflexintensitäten der $(\text{Mg,Zn})_2\text{SnO}_4$ -Mischkristalle wurden mit dem Schreiber registriert und anschließend planimetriert; bei den anderen Proben wurden die Reflexe mit dem Impulszählwerk bei konstanter Winkelgeschwindigkeit integrierend gemessen. In beiden Fällen wurde der Untergrund beiderseits des jeweiligen Reflexes gesondert bestimmt und linear interpoliert.

Die Gitterkonstanten wurden unter Verwendung von NaCl als innerem Standard aus Guinier-Rückstrahlungen bestimmt. Hierzu wurde der Abstand des $(10,2,2)$ -Spinellreflexes von dem (620) -NaCl-Reflex gemessen.

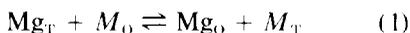
Grundlagen der Auswertung

Die Auswertung der Reflexintensitäten aller Reflexe bis einschließlich $(753)/(911)$ für die $(\text{Mg,Zn})_2\text{SnO}_4$ -Proben und bis (844) für die übrigen erfolgte mit einem eigenen trial and error-Rechenprogramm, das die Auswertung der Intensitäten von Gruppen koinzidierender Reflexe ermöglicht und eine Variation von Orts- und Besetzungs-

parametern auch unter Berücksichtigung von Beziehungen zwischen den Parametern gestattet. Atomformfaktoren der neutralen Atome wurden den "International Tables for X-Ray Crystallography" (6) entnommen. Die Ortsparameter der Sauerstoffatome wurden mitvariiert, zeigten jedoch eine verhältnismäßig starke Streuung und keinen signifikanten Gang. Ihre Werte betragen im Mittel (Standardabweichungen für die letzten Stellen in Klammern): für $(\text{Mg,Zn})_2\text{SnO}_4$ $u = 0,380(4)$ bei 27 Proben; für $(\text{Mg,Co})_2\text{SnO}_4$ $u = 0,383(3)$ bei 10 Proben; für $(\text{Mg,Ni})_2\text{SnO}_4$ $u = 0,380(2)$ bei 2 Proben. Für alle Atome wurde ein gemeinsamer Temperaturfaktor von $B = 5 \times 10^3$ pm² zugrundegelegt. Als Kriterium für die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Reflexintensitäten diente die Größe $R = (\sum |I_o^{1/2} - I_c^{1/2}|) / \sum I_o^{1/2}$, wobei I_o die beobachtete, I_c die berechnete Intensität eines Reflexes oder einer Gruppe koinzidierender Reflexe war.

Der Auswertung der Reflexlagen lag die Gitterkonstante von 563,94 pm für NaCl (7) zugrunde, die mit der $\text{CuK}\alpha_1$ -Wellenlänge von 154,051 pm korrespondiert.

Die Bestimmung der Kationenverteilung zeigte für Mg_2SnO_4 , Zn_2SnO_4 , und Co_2SnO_4 , daß diese sämtlich als inverse Spinelle kristallisieren (s. unten). Unter der Voraussetzung, daß dies auch für die Mischkristalle gilt und daß in den abgeschreckten Proben die Atomverteilung erhalten bleibt, die sich bei höherer Temperatur einstellt, erwartet man daher, für die anderen Metallatome die Verteilung zu finden, die der Gleichgewichtslage der Austauschreaktion



entspricht, wobei $M = \text{Zn, Co oder Ni}$ ist und die Indizes O und T die Lage des jeweiligen Atoms auf einem Oktaeder- bzw. Tetraederplatz bezeichnen. Bei Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes (8) gilt dann

$$\frac{[\text{Mg}_O] \cdot [M_T]}{[\text{Mg}_T] \cdot [M_O]} = K. \quad (2)$$

Die Konzentrationen in Gl. (2) sind im folgenden stets in willkürlichen Einheiten so angegeben, daß $[M] = x$ ist, wenn die Formel als $M_x\text{Mg}_{(2-x)}\text{SnO}_4$ geschrieben wird. Bezeichnet $[\text{Mg}]$ die Gesamtkonzentration an Magnesium, $[M]$ die des Metalls M , so gelten die Nebenbedingungen

$$[\text{Mg}] = [\text{Mg}_T] + [\text{Mg}_O], \quad (3)$$

$$[M] = [M_T] + [M_O], \quad (4)$$

und, da gleichviele Oktaeder- und Tetraederplätze zur Verfügung stehen,

$$[\text{Mg}_T] + [M_T] = 1, \quad (5)$$

$$[\text{Mg}_O] + [M_O] = 1. \quad (6)$$

Damit ergibt sich für die Konzentration des Metalls M auf Tetraederplätzen als Funktion seiner Gesamtkonzentration die Beziehung

$$[M_T] = \frac{1}{2} \left([M] + \frac{1+K}{1-K} \right) \pm \left[\frac{[M]^2 - 2[M]}{4} + \frac{1}{4} \left(\frac{1+K}{1-K} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (7)$$

und nach Einführung von $A \equiv (1+K)/(1-K)$ und richtiger Vorzeichenwahl für den Wurzelausdruck, der das umgekehrte Vorzeichen haben muß wie A ,

$$[M_T] = \frac{1}{2} \left\{ [M] + A \left(1 - \left[1 + \frac{[M]^2 - 2[M]}{A^2} \right]^{1/2} \right) \right\}. \quad (8)$$

Für nicht zu stark von 1 abweichende K -Werte kann diese Funktion durch ein Polynom zweiten Grades angenähert werden. Mit der Forderung, daß dieses die Funktion für $[M] = 0$, $[M] = 1$ und $[M] = 2$ exakt wiedergeben soll, erhält man als gute Näherung, die für $\frac{1}{3} < K < 9$ im interessierenden Wertebereich weder Maxima noch

Minima aufweist, die Funktion

$$[M_T] \approx c[M] + [(1 - 2c)/4][M]^2, \quad (9)$$

mit

$$K = [(2c + 1)/2c - 3]^2. \quad (10)$$

Im folgenden wurden für die $(\text{Mg,Zn})_2\text{SnO}_4$ - und $(\text{Mg,Co})_2\text{SnO}_4$ -Spinelle aufgrund der gemessenen Atomverteilungen Ausgleichskurven gemäß Gl. (9) nach der Methode der Kleinsten Quadrate berechnet und aus dem jeweiligen Parameter c die Gleichgewichtskonstante K bzw. ΔG° für die jeweilige Abschrecktemperatur ermittelt.

Ergebnisse

(a) Kationenverteilungen

Zunächst wurden für Mg_2SnO_4 , Zn_2SnO_4 und Co_2SnO_4 die Verteilungen der zwei- und vierwertigen Atome bestimmt. Für Zinn auf Oktaederplätzen ergaben sich folgende Konzentrationen:

| | |
|---------------------------|------|
| Mg_2SnO_4 | |
| 1473 K | 0,98 |
| 1073 K | 1,00 |
| Zn_2SnO_4 | |
| 1473 K | 0,99 |
| 1073 K | 0,99 |
| Co_2SnO_4 | |
| 1473 K | 1,00 |

Bei einer Bestimmungsgenauigkeit von etwa $\pm 0,02$ ist demnach für keine dieser Proben ein von 1 abweichender Wert festzustellen, d.h. es handelt sich in allen Fällen um inverse Spinelle. Die für Co_2SnO_4 angegebene Abweichung von der inversen Verteilung (5) finden wir nicht bestätigt. Der weiteren Auswertung liegt mit den Gleichungen (1) bis (10) die Annahme zugrunde, daß auch die Mischkristalle durchweg inverse Spinelle sind.

Die Vorbehandlung der untersuchten

Proben, ihre Zusammensetzung und die Konzentrationen $[M_T]$ sind in Tabelle I, Sp. 1–2, zusammengestellt. Die aus den Ausgleichsrechnungen berechneten Werte sind zum Vergleich in Sp. 3 ebenfalls mit aufgenommen. Aus den Differenzen zwischen berechneten und experimentell bestimmten Werten für $[M_T]$ ergibt sich die Standardabweichung zu $\pm 0,02$. Für die Kationenverteilungen erhält man folgende Parameter:

| | $c \pm 0,04$ | K | ΔG° (kJ/Grammatom) |
|--------------------------------|--------------|-----------------|---------------------------------|
| $(\text{Mg,Zn})_2\text{SnO}_4$ | | | |
| 1473 K | 0,88 | $5,0 \pm 1,0$ | -20 ± 3 |
| 1073 K | 0,93 | $6,3 \pm 1,4$ | -16 ± 2 |
| $(\text{Mg,Co})_2\text{SnO}_4$ | | | |
| 1473 K | 0,49 | $0,96 \pm 0,17$ | $+0,5 \pm 2,5$ |

Abbildung 1 stellt die Konzentrationen $[M_T]$ für die von 1473 K abgeschreckten Proben, Abbildung 2 dieselben für die nicht abgeschreckten Proben dar.

(b) Gitterkonstanten

Die Gitterkonstanten und die aus den Kationenverteilungen berechneten Werte der Gitterkonstanten der $(\text{Mg,Zn})_2\text{SnO}_4$ -Spinelle (vgl. unten Gl. (12)) sind ebenfalls in die Tabelle aufgenommen. Der Bestim-

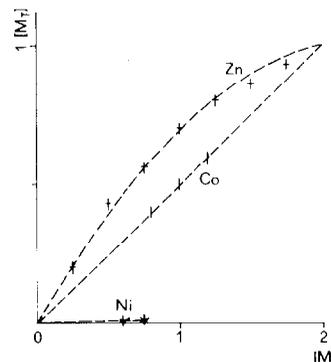


ABB. 1. $[M_T]$ als Funktion der Gesamtkonzentration $[M]$ für die von 1473 K abgeschreckten Proben. Man beachte den unterschiedlichen Abszissen- und Ordinatenmaßstab. Die Länge der vertikalen Striche veranschaulicht die Meßfehler.

TABELLE I

ATOMVERTEILUNG UND GITTERKONSTANTEN DER ZINN-SPINELL MISCHKRYSTALLE

| [M] | [M _T] | | a [pm] | |
|---|-------------------|-------|--------|-------|
| | beob. | ber. | beob. | ber. |
| (Mg,Zn) ₂ SnO ₄ , abgeschreckt von 1473 K | | | | |
| 0 | (0) | (0) | 863,4 | 863,3 |
| 0,25 | 0,20 | 0,21 | 863,3 | 863,3 |
| 0,5 | 0,43 | 0,39 | 863,3 | 863,3 |
| 0,75 | 0,56 | 0,55 | 863,3 | 863,5 |
| 1,0 | 0,70 | 0,69 | 863,7 | 863,7 |
| 1,25 | 0,80 | 0,80 | 864,0 | 864,0 |
| 1,5 | 0,86 | 0,89 | 864,3 | 864,3 |
| 1,75 | 0,96 | 0,96 | 864,9 | 864,8 |
| 2,0 | (1,0) | (1,0) | 865,4 | 865,4 |
| (Mg,Zn) ₂ SnO ₄ , abgeschreckt von 1073 K | | | | |
| 0 | (0) | (0) | 863,1 | 863,1 |
| 0,25 | 0,22 | 0,22 | 863,1 | 863,0 |
| 0,5 | 0,44 | 0,41 | 863,0 | 863,0 |
| 0,75 | 0,58 | 0,58 | 863,1 | 863,1 |
| 1,0 | 0,70 | 0,72 | 863,3 | 863,3 |
| 1,25 | 0,84 | 0,83 | 863,7 | 863,6 |
| 1,5 | 0,93 | 0,91 | 864,1 | 864,0 |
| 1,75 | 0,90 | 0,97 | 864,4 | 864,5 |
| 2,0 | (1,0) | (1,0) | 865,1 | 865,1 |
| (Mg,Zn) ₂ SnO ₄ , nicht abgeschreckt | | | | |
| 0 | (0) | (0) | 863,1 | 863,0 |
| 0,25 | 0,25 | 0,22 | 862,9 | 862,9 |
| 0,5 | 0,40 | 0,41 | 862,8 | 863,0 |
| 0,75 | 0,64 | 0,58 | 862,8 | 863,0 |
| 1,0 | 0,72 | 0,72 | 863,0 | 863,2 |
| 1,25 | 0,80 | 0,83 | 863,6 | 863,6 |
| 1,5 | 0,92 | 0,91 | 864,4 | 864,0 |
| 1,75 | 0,90 | 0,97 | 864,7 | 864,5 |
| 2,0 | (1,0) | (1,0) | 865,3 | 865,1 |
| (Mg,Co) ₂ SnO ₄ , abgeschreckt von 1473 K | | | | |
| 0,4 | — | — | 864,7 | |
| 0,8 | 0,40 | 0,40 | 865,2 | |
| 1,0 | 0,50 | 0,50 | 865,6 | |
| 1,2 | 0,59 | 0,60 | 866,0 | |
| 1,6 | — | — | 866,1 | |
| 2,0 | (1,0) | (1,0) | 866,4 | |
| (Mg,Co) ₂ SnO ₄ , nicht abgeschreckt | | | | |
| 0,4 | 0,20 | 0,20 | 864,7 | |
| 0,8 | 0,39 | 0,39 | 865,3 | |
| 1,0 | 0,50 | 0,49 | 865,6 | |
| 1,2 | 0,59 | 0,59 | 865,9 | |
| 1,6 | 0,79 | 0,80 | 866,1 | |
| 2,0 | (1,0) | (1,0) | 866,5 | |

TABELLE I—Fortbestand

| [M] | [M _T] | | a [pm] | |
|---|-------------------|------|--------|------|
| | beob. | ber. | beob. | ber. |
| (Mg,Ni) ₂ SnO ₄ , abgeschreckt von 1473 K | | | | |
| 0,2 | — | — | 863,5 | |
| 0,4 | — | — | 862,9 | |
| 0,6 | 0,01 | — | 862,5 | |
| ≈0,75 ^a | 0,01 | — | 862,0 | |
| ≈0,75 ^b | — | — | 862,1 | |

^a Einwaage: 0,8 NiO : 1,2 MgO : 1 SnO₂.

^b Einwaage: 1 NiO : 1 MgO : 1 SnO₂.

mungsfehler der Gitterkonstanten wurde aus der Reproduzierbarkeit einiger Werte zu ±0,1 pm abgeschätzt.

Diskussion

Wie die Ausgleichsrechnungen zeigen, gibt das Massenwirkungsgesetz, hier Gl. (2), die Abhängigkeit der Kationenverteilungen von der Zusammensetzung der Proben sehr befriedigend wieder. Die Gleichgewichtskonstanten und damit ΔG° lassen sich jedoch nur mit bescheidener Genauigkeit ermitteln, und die Temperaturabhängigkeit von ΔG° kann nicht bestimmt werden.

Zn²⁺ zeigt im Vergleich mit Mg²⁺ eine ausgesprochene Präferenz für die tetraedrische Koordination, wie sie auch in den

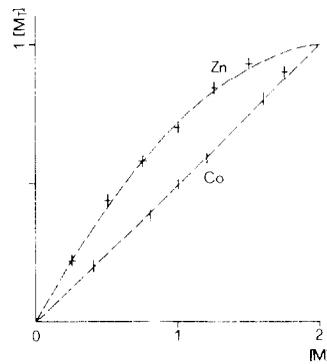


ABB. 2. [M_T] als Funktion von [M] für die nicht abgeschreckten Proben.

Kristallstrukturen der binären Oxide zum Ausdruck kommt. Der ΔG° -Wert von ca. 18 kJ/Grammatom ist dabei erheblich geringer, als man aufgrund einer Abschätzung der Oktaeder-Präferenzenergie (9) erwarten sollte (dort berechnen sich als Differenz der Werte für Mg^{2+} und Zn^{2+} 111 kJ/Grammatom). Bei den langsam abgekühlten Proben ergeben sich nahezu die gleichen Kationenverteilungen wie bei den von 1073 K abgeschreckten, wohl weil im Temperaturbereich nahe 1100 K die Platzwechselfvorgänge nur noch mit geringer Geschwindigkeit ablaufen.

Die $(Mg,Co)_2SnO_4$ -Spinelle zeigen keine signifikante Abweichung von der Gleichverteilung der beiden Atomarten auf die beiden Arten von Plätzen, und zwar ebenso in den von 1473 K abgeschreckten Proben wie in den langsam abgekühlten. ΔG° ist hier nicht signifikant von Null verschieden, während die erwähnte Abschätzung der Oktaeder-Präferenzenergie (9) einen Wert von 23 kJ/Grammatom zugunsten der Besetzung der Tetraederplätze durch Magnesium erwarten ließe und Abschätzungen der Oktaederfeldstabilisierungsenergie für Co^{2+} aufgrund von spektroskopischen Daten mit 31 (10) bzw. 9 kJ/Grammatom (11) in ähnlicher Größenordnung liegen. Ni^{2+} , für das die Oktaeder-Präferenzenergie gegenüber Mg^{2+} zu 59 (9), 95 (10) bzw. 86 kJ/Grammatom (11) abgeschätzt wurde, zeigt die erwartete Präferenz für Oktaederplätze. Mit der hier angewandten Methode war Nickel auf Tetraederplätzen in keinem Falle nachzuweisen.

Hinsichtlich des maximalen Nickelgehalts der $(Mg,Ni)_2SnO_4$ -Spinelle unterscheiden sich unsere Resultate—bei anderer thermischer Behandlung der Proben—von den in (5) mitgeteilten. Bereits bei einer Probenzusammensetzung von 0,8 NiO : 1,2 MgO : 1 SnO₂ konnten wir keine reine Spinellphase mehr erhalten, vielmehr enthielten die Proben noch Spuren von NiO und SnO₂. Die Extrapolation der Spinell-

Gitterkonstanten führt auf einen maximalen Nickelgehalt des Spinells von ca. 0,7–0,8.

Die Gitterkonstanten der $(Mg,Zn)_2SnO_4$ -Spinelle zeigen zunächst eine Abhängigkeit von der thermischen Behandlung der Proben. Die von 1473 K abgeschreckten Proben weisen im Mittel etwas höhere Gitterkonstanten auf als die von 1073 K abgeschreckten und diese etwas höhere als die langsam abgekühlten. Als Ursache hierfür kommen höhere Leerstellenkonzentrationen oder andere Gitterbaufehler in Betracht, die beim Abschrecken eingefroren bzw. erzeugt werden. Auch die etwas höheren Gitterkonstanten, die wir im Vergleich zu anderen Arbeiten (3, 5) fanden, dürften hierauf zurückgehen. Bei den $(Mg,Co)_2SnO_4$ -Mischkristallen wurde dieser Effekt nicht beobachtet.

Die Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Zusammensetzung der $(Mg,Zn)_2SnO_4$ -Spinelle läßt sich in Beziehung zur Kationenverteilung setzen. Während die Vegardsche Regel eine lineare Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Gesamtkonzentration des einen Metalls erwarten ließe:

$$a = c_0 + c_1[M] \quad (11)$$

gilt hier in guter Näherung eine zweifach lineare Abhängigkeit von dessen Konzentrationen auf Tetraeder- und Oktaederplätzen:

$$a[\text{pm}] = c_0 - 0,84[M_T] + 2,88[M_O] \quad (12)$$

deren Koeffizienten durch eine Ausgleichsrechnung bestimmt wurden. Für c_0 sind je nach der thermischen Behandlung der Proben folgende Werte einzusetzen:

| | |
|-------------------------|-----------|
| von 1473 K abgeschreckt | 863,3 pm, |
| von 1073 K abgeschreckt | 863,1 pm, |
| nicht abgeschreckt | 863,0 pm. |

Die Abbildungen 3 und 4 zeigen die Gitterkonstanten der von 1473 K bzw. von

1073 K abgeschreckten Proben. Die eingezeichneten Kurven sind nach Gl. (12) aus den durch Ausgleichsrechnung bestimmten $[M_T]$ -Werten (Tabelle I, Sp. 3) berechnet.

Wegen des negativen Vorzeichens des zweiten Terms in Gl. (12) kann der bevorzugte Einbau von Zink auf Tetraederplätzen zu einer Gitterkontraktion führen, wie man sie insbesondere bei den von 1073 K abgeschreckten oder langsam abgekühlten Proben findet. Erst bei höheren Zinkgehalten wird diese durch den Einbau des Zinks auf Oktaederplätzen überkompensiert. Die Verhältnisse erscheinen so, als sei der Ionenradius des Zinks bei tetraedrischer Koordination kleiner als der des Magnesiums, bei oktaedrischer Koordination dagegen größer. In den von der Koordinationszahl abhängigen Ionenradien nach Shannon (12) kommt dies nicht zum Ausdruck. Bemerkenswerterweise zeigen jedoch die von Pauling (13) zusammengestellten Gitter- bzw. Tetraederradien zumindest qualitativ dieses Verhältnis. Während die Summe der Gitterradien (die

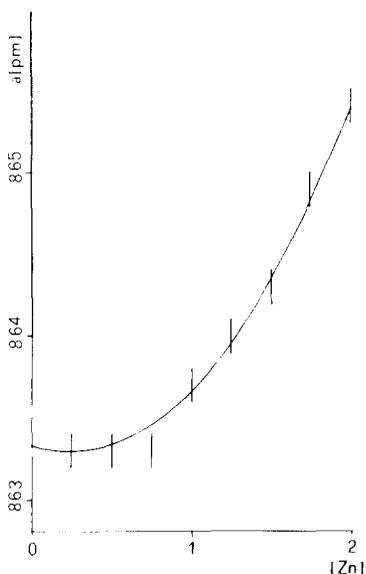


ABB. 3. Gitterkonstanten der von 1473 K abgeschreckten $(\text{Mg,Zn})_2\text{SnO}_4$ -Proben als Funktion der Zinkkonzentration.

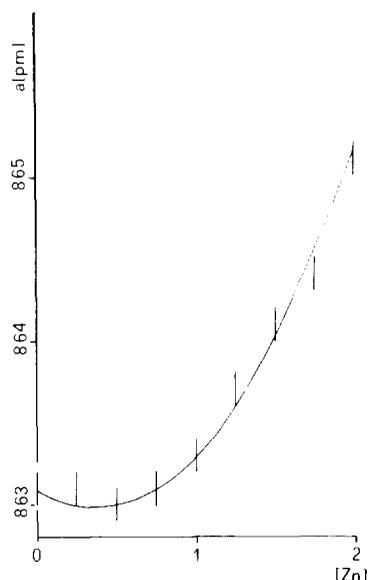


ABB. 4. Gitterkonstanten der von 1073 K abgeschreckten $(\text{Mg,Zn})_2\text{SnO}_4$ -Proben als Funktion der Zinkkonzentration.

Ionenradien für die Koordinationszahl 6 entsprechen) einen Mg–O-Abstand von 205 pm liefert, der sich von der Summe der Tetraederradien (206 pm) kaum unterscheidet, erhält man für den Zn–O-Abstand als Summe der Tetraederradien mit 197 pm einen deutlich niedrigeren, als Summe der Gitterradien mit 214 pm dagegen einen deutlich höheren Wert.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchung und dem Hochschulrechenzentrum der Universität Frankfurt a.M. für Rechenzeit an der Univac 1108.

Literatur

1. G. BLASSE, *Philips Res. Rep. Suppl.* 3, 1 (1964).
2. O. MÜLLER UND R. ROY, "The Major Ternary Structural Families," Springer, Berlin/Heidelberg/New York (1974).
3. P. POIX, *Ann. Chim.* 9, 261 (1964).

4. P. POIX, *Ann. Chim.* **10**, 49 (1965).
5. I. MORGENSTERN-BADARAU, P. POIX, UND A. MICHEL, *Bull. Soc. Chim. France*, 2192, (1963).
6. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham (1974).
7. International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, Kynoch Press, Birmingham (1968).
8. L. NÉEL, *C.R. Acad. Sci. Paris* **230**, 190 (1950).
9. A. MILLER, *J. Appl. Phys. Suppl.* **30**, 24 (1959).
10. D. MCCLURE, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 311 (1957).
11. J. D. DUNITZ UND L. E. ORGEL, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 318 (1957).
12. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
13. L. PAULING, "Die Natur der chemischen Bindung," Verlag Chemie, Weinheim (1964).