

Spektralphotometrische Ermittlung der Koordinationsverhältnisse in Kristallgittern, 2. Mitt.¹:

Die Dimorphie von $Zn_7Sb_2O_{12}$

Von

Horst Kasper*

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Januar 1967)

Im System $ZnO-Sb_2O_5$ existieren zwei Spinellphasen (I) und (III) gleicher Zusammensetzung $Zn_7Sb_2O_{12}$. Außerdem konnte noch eine weitere Modifikation (II) mit einer niedrig-symmetrischen Struktur aufgefunden werden.

In (II) und (III) wurden Cu^{2+} , Ni^{2+} und Co^{2+} als farbgebende Kationen eingebaut. Die spektralphotometrische Untersuchung ergab, daß Zn^{2+} in (II) sowohl oktaedrisch als auch tetraedrisch koordiniert ist. Im Spinell (III) wird Cu^{2+} sowohl in Tetraeder- und Oktaederlücken, Ni^{2+} nur in Oktaeder- und Co^{2+} vorwiegend in Oktaederlücken eingebaut.

In the system $ZnO-Sb_2O_5$ exist two phases (I) and (III) with the spinel structure and the same composition $Zn_7Sb_2O_{12}$. Besides these another modification (II) with a structure of lower symmetry could be found.

The colouring cations Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} have been incorporated in (II) and (III). The spectrophotometrical investigation shows that Zn^{2+} occupies in (II) octahedral and tetrahedral sites. In the spinel (III) Cu^{2+} is incorporated tetrahedrally and octahedrally, Ni^{2+} only octahedrally and Co^{2+} predominantly octahedrally.

1. Einleitung und Problemstellung

In einer vorhergehenden Arbeit¹ wurden die Phasen $Zn_3Nb_2O_8$ und $Zn_3Ta_2O_8$ mit dem Ziele untersucht festzustellen, welche Koordinationszahlen Zn^{2+} besitzt. Dieses Problem wurde spektralphotometrisch nach isomorphem Einbau der farbgebenden Kationen Co^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} in

* Zur Zeit: University of Illinois, Materials Research Laboratory, Urbana (Ill.) 61803.

¹ 1. Mitt.: H. Kasper, Z. anorg. allgem. Chem. (im Druck).

die genannten Verbindungen gelöst und es ergab sich, daß im $\text{Zn}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ Zn^{2+} Oktaeder- und Tetraeder-, dagegen im $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ nur Oktaederplätze einnimmt.

In der vorliegenden Arbeit sollen die Koordinationsverhältnisse des zweiwertigen Kations in der von mir aufgefundenen niedersymmetrischen Modifikation des Zinkantimonats(V) $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ (II), dessen Struktur unbekannt ist, auf spektralphotometrischem Wege ermittelt werden. Dies geschah nach isomorphem Einbau von Co^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} als optische Indikatoren. Hierbei interessierte auch die Frage, ob sich die Lichtabsorption dieser Kationen ändert, wenn sie in die andere bereits bekannte und im Spinellgitter kristallisierende Modifikation²⁻⁵ des Zinkantimonats(V) eingebaut werden. Zunächst sollen die Versuche, die zur Aufindung der neuen Modifikation (II) führten, beschrieben werden.

2. Darstellung der Zinkantimonate(V): $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$

Es wurden stöchiometrische $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3$ -Gemische hergestellt, die durch langsames Erhitzen im Sauerstoffstrom oxidiert wurden. Nach 50stdg. Sinterung bei 860°C zeigt das Debyeogramm der grauen Substanz hauptsächlich die Reflexe eines Spinells (I) mit der Gitterkonstanten $8,597 \pm 0,001 \text{ \AA}$ neben sehr schwachen des ZnO und der Trirutilphase ZnSb_2O_6 . Wurde weiter bei $960-1150^\circ\text{C}$ gesintert, so verschwanden allmählich die Spinellreflexe sowie die graue Farbe und zahlreiche neue Reflexe einer unbekanntenen Phase (II) traten auf. Nach weiterer 4stdg. Sinterung bei 1150°C wurden außer den scharfen Reflexen der neuen weißen Phase (II) (Tab. 1) keine Fremdre reflexe gefunden. Bei Temperung dieser Substanz bei noch höherer Temperatur (1 Stde., 1260°C) ging die weiße Modifikation (II) in eine gelbe (III) über, welche die Röntgenreflexe eines Spinells mit der gleichen Gitterkonstanten wie bei (I) ($a_0 = 8,5965 \pm \pm 0,001 \text{ \AA}$) zeigt und mit der von *G. Bayer*² beschriebenen Spinellphase übereinstimmt. Temperung dieser Substanz bei niedrigerer Temperatur (1040°C) ändert jedoch das Spinellgitter nicht mehr, so daß die Umwandlung der weißen Modifikation in die gelbe Spinellphase (III) wahrscheinlich irreversibel ist*.

* Das monotrope Verhalten beim Tempern des Hochtemperaturspinells schließt nicht aus, daß dennoch eine Enantiotropie vorliegt und daß die Umwandlung in (II) kinetisch gehemmt ist, wie es zum Beispiel bei der Umwandlung CdTiO_3 (Ilmenit) \rightarrow CdTiO_3 (Perowskit) der Fall ist. Sie ist unter normalen Bedingungen irreversibel, jedoch konnten *J. Lieberts* und *C. J. M. Rooymans* (Z. Physik. Chemie [Frankfurt] **44**, 242 [1965]) kürzlich auf hydrothermaleme Wege zeigen, daß beim CdTiO_3 Enantiotropie vorliegt.

² *G. Bayer*, Naturwissensch. **48**, 46 (1961).

³ *J. Dulac* und *A. Durif*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **251**, 747 (1960).

⁴ *R. C. Linares* und *A. D. Mills*, Acta Cryst. **15**, 1048 (1962).

⁵ *H. Saalfeld*, Acta Cryst. **16**, 836 (1963).

Tabelle 1. *d*-Werte und Intensitäten der Reflexe aus der Pulveraufnahme von der weißen niedersymmetrischen Modifikation des $Zn_7Sb_2O_{12}$ (II) (gefilterte Co-Strahlung)

<i>d</i>	Int.	<i>d</i>	Int.
9,35	1	2,035	1
6,53	10	2,005	10
4,92	10	1,969	30
4,64	10	1,932	20
4,35	10	1,913	1
3,87	20	1,869	1
3,57	20	1,832	1
3,49	4	1,803	1
3,37	4	1,795	1
3,27	20	1,781	1
3,14	4	1,769	1
3,021	4	1,762	1
2,907	8	1,746	20
2,885	10	1,736	1
2,870	20	1,729	1
2,845	20	1,719	1
2,751	10	1,710	1
2,727	50	1,699	1
2,617	40	1,687	20
2,596	40	1,677	10
2,567	20	1,654	30
2,529	8	1,638	10
2,498	30	1,626	1
2,474	20	1,612	2
2,459	30	1,598	8
2,425	10	1,581	15
2,382	2	1,576	15
2,309	20	1,570	8
2,300	20	1,562	8
2,212	20	1,553	8
2,177	20	1,545	40
2,159	40	1,542	20
2,141	20	1,531	8
2,125	20	1,524	4
2,089	20	1,516	100
2,069	10	1,511	30
2,046	1		

3. Röntgenographische Untersuchung des neuen Zinkantimonats(V), Phase (II)

Das Debyeogramm (Tab. 1) ist außerordentlich linienreich und konnte noch nicht indiziert werden. Kleine, unregelmäßige Kristalle, 0,06 mm groß, wurden erhalten durch Temperung (7 Tg. 950° C) in einer evakuierten Quarzampulle von etwa 2 g bei 800° C oxidierter $Zn_7Sb_2O_{12}$ -Mischung

unter Zusatz von 2 g ZnO und 0,01 g NH_4Cl . Die erhaltenen Kristalle zeigten unter dem Polarisationsmikroskop optische Anisotropie. Schwenkaufnahmen deuten darauf hin, daß die Gitterkonstanten in der Größenordnung von 30 Å liegen.

4. Einbau der farbgebenden Kationen in $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$

In die Modifikation (II) konnten ohne weiteres geringe Mengen Cu^{2+} , Ni^{2+} und Co^{2+} isomorph an Stelle von Zn^{2+} eingebaut werden. Hierbei wurden die reinen Phasen $M_{0,1}^{\text{II}}\text{Zn}_{6,9}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ($M^{\text{II}} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$) erhalten. Dagegen gelang es nicht, die von (II) abgeleiteten Phasen $M_{0,5}^{\text{II}}\text{Zn}_{6,5}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ($M^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Co}$) zu erhalten. Die Debyeogramme der entsprechenden, bei 1100° C gesinterten Oxide zeigen auch die Reflexe einer Spinellphase. Bei höherer Temperatur entstanden die reinen M^{II} enthaltenden, der Modifikation (III) entsprechenden Spinellphasen. Während sich in (III) alles Zn^{2+} durch Co^{2+} ersetzen läßt, gelingt die vollständige Substitution durch Ni^{2+} nicht. Es konnte aber die Spinellphase $\text{Zn}_3\text{Ni}_4\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ (IV) erhalten werden.

5. Spektralphotometrische Untersuchung

Wir betrachten zuerst die Farbkurven des Tieftemperaturspinells (I) und des Hochtemperaturspinells (III), die sich aus Remissionsmessungen gegenüber der Phase (II) als Weißstandard ergeben (Abb. 1). Hieraus lassen sich die Absorptionskanten im UV abschätzen:

(I) Tieftemperaturspinell (mit ZnO und ZnSb_2O_6 verunreinigt)	23 500 cm^{-1}
(II) Niedersymmetrische Modifikation	32 000 cm^{-1}
(III) Hochtemperaturspinell	22 000 cm^{-1}

a) Die Lichtabsorption des Cu^{2+}

Zunächst seien die Kupfer-haltigen Verbindungen $\text{Cu}_{0,1}\text{Zn}_{6,9}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ [Modifikation (II) und (III)] betrachtet. Die Farbkurve (Abb. 2) zeigt bei beiden Modifikationen zwei Hauptmaxima, von diesen ist das bei kleineren Wellenzahlen dem Übergang (${}^2\text{T}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$) des Cu^{2+} auf Tetraederplätzen, das bei größeren Wellenzahlen dem Übergang (${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$) des Cu^{2+} auf Oktaederplätzen zuzuordnen. Vergleicht man die Lagen der

Tabelle 2. Lagen der Absorptionsbanden des Cu^{2+} [in cm^{-1}].

Gittertypus	Zusammensetzung	tetraedr. Bande	oktaedr. Bande
Mod. (II)	$\text{Cu}_{0,1}\text{Zn}_{6,9}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$	8000	12 800
Spinell (III)	$\text{Cu}_{0,1}\text{Zn}_{6,9}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$	6800	12 200
Spinell	CuGa_2O_4	6300	12 500

Banden (Tab. 2), so erkennt man, daß die Banden der Spinellphase (III) jeweils gegenüber der niedersymmetrischen Modifikation (II) nach IR verschoben sind. Dies kann dadurch bedingt sein, daß das Cu^{2+} in der niedersymmetrischen Modifikation in verzerrten Oktaederlücken durch einen *Jahn—Teller-Effekt* stabilisiert wird, der zu einer UV-Verschiebung gegenüber dem Spinell führen kann (vgl. auch die Lichtabsorption von Cu^{2+} in ZnO und $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ ⁶ sowie $\text{Cu}_{0,1}\text{Zn}_{2,9}\text{Nb}_2\text{O}_8$ ¹).

Nun soll das Absorptionsspektrum der Spinellphase (III) $\text{Cu}_{0,1}\text{Zn}_{6,9}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ noch mit dem des Spinells CuGa_2O_4 verglichen werden, da CuGa_2O_4 als reiner Kupferspinell in der Farbkurve ebenfalls die Bande von $[\text{Cu}^{2+}]^4$ und $[\text{Cu}^{2+}]^6$ zeigt⁷. Aus Tab. 2 sieht man, daß der Unterschied der Bandenlagen verhältnismäßig klein ist, obwohl die Gitterkonstante des $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ erheblich größer ist als die des CuGa_2O_4 (Tab. 5). Offenbar haben die Sauerstoff-oktaeder bzw. -tetraeder im Spinellgitter die Möglichkeit, sich gut an die Größe des eingebauten Kations anzupassen. Auffallend ist weiter, daß im Gallat die Tetraederbande um 500 cm^{-1} nach IR, die Oktaederbande jedoch um 300 cm^{-1} nach UV verschoben erscheinen. Hieraus kann man schließen, daß im CuGa_2O_4 die mit Cu^{2+} besetzten Tetraederlücken größer, die mit Cu^{2+} besetzten Oktaederlücken aber kleiner als in (III) sind.

Zu bemerken ist noch, daß im Spektrum des Kupfergalliumspinells die Tetraederbande des Kupfers die größere Intensität hat, während im Spektrum der Spinellphase (III) das Umgekehrte der Fall ist. Dementsprechend ist die Konzentration der $[\text{Cu}]^4$ in (III) viel geringer als im CuGa_2O_4 . Dies ist dadurch bedingt, daß in (III) die Tetraederlücken durch Zn^{2+} in stärkerem Maße blockiert sind, als dies durch Ga^{3+} im CuGa_2O_4 geschieht. Es entspricht der Erfahrung, daß Zn^{2+} stärker als Ga^{3+} Tetraederlücken bevorzugt.

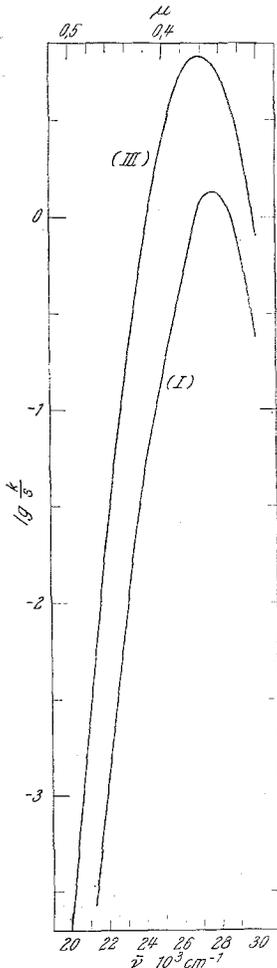


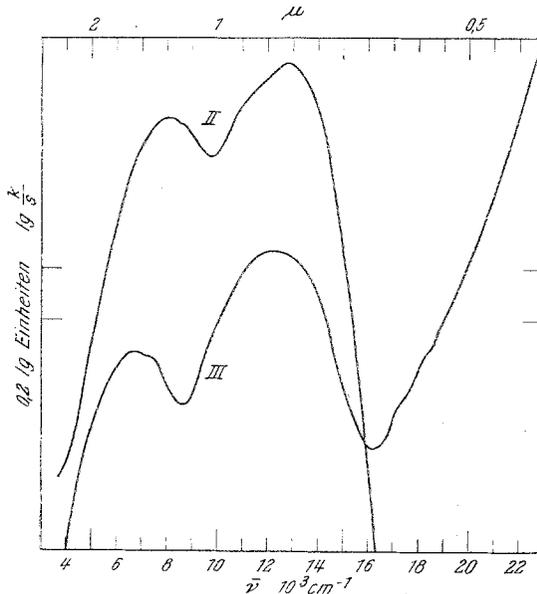
Abb. 1. Die Lichtabsorption der Spinellmodifikationen (I) und (III) des $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$: Weißstandard: niedersymmetrische Modifikation (II) des $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$.

⁶ H. Kasper, Z. anorg. allgem. Chem. (im Druck).

⁷ O. Schmitz—Du Mont und H. Kasper, Mh. Chem. **96**, 506 (1965).

b) Die Lichtabsorption des Ni^{2+}

Die Farbkurven der Ni-haltigen Verbindungen $Ni_{0,1}Zn_{6,9}Sb_2O_{12}$ [Modifikation (II) und (III)] und $Zn_3Ni_4Sb_2O_{12}$ (Spinell) sind in Abb. 3

Abb. 2. Die Lichtabsorption des Cu^{2+} :

II: $Cu_{0,1}Zn_{6,9}Sb_2O_{12}$, niedrigsymmetrische Mod. (II)
 III: $Cu_{0,1}Zn_{6,9}Sb_2O_{12}$, Spinellmodifikation (III)

dargestellt (Lagen der Absorptionsbanden: Tab. 3). Sie zeigen alle die für oktaedrisch koordiniertes Ni^{2+} charakteristische Lichtabsorption, woraus

Tabelle 3. Lagen der Absorptionsbanden des oktaedrischen Ni^{2+} [cm^{-1}]

Gittertypus	Zusammensetzung	$\Delta = {}^3T_{2g}({}^3F)$	${}^1E_g({}^1D)$	${}^3T_{1g}({}^3F)$	${}^3T_{1g}({}^3P)$	B
Mod. (II)	$Ni_{0,1}Zn_{6,9}Sb_2O_{12}$	7600	(13 000)	14 400	(24 500)	(970)
Spinell (III)	$Ni_{0,1}Zn_{6,9}Sb_2O_{12}$	8500	(13 000)	14 600	—	—
Spinell (IV)	$Ni_4Zn_3Sb_2O_{12}$	8500	(13 000)	14 800	—	—
Kochsalz	$Ni_{0,3}Mg_{0,7}O$	8650	(13 800)	14 850	24 650	865

zu schließen ist, daß nur $[Ni^{2+}]_6$ vorhanden ist. Dies steht in Einklang mit der großen Präferenz des Zn^{2+} für tetraedrische und des Ni^{2+} für oktaedrische Lücken. Man findet, daß im Gegensatz zu den Kupfer-haltigen Phasen hier die Absorptionsmaxima der niedersymmetrischen Phase (II) die kleineren Wellenzahlen haben und dementsprechend ein schwächeres

Kristallfeld am Ort des $[\text{Ni}^{2+}]^6$ auftritt. Dies kann damit erklärt werden, daß bei dem nicht bahnentarteten Grundterm (A_{2g}) des $[\text{Ni}^{2+}]^6$ im Gegensatz zum $[\text{Cu}^{2+}]^6$ keine Jahn-Teller-Stabilisierung eintreten kann, sondern

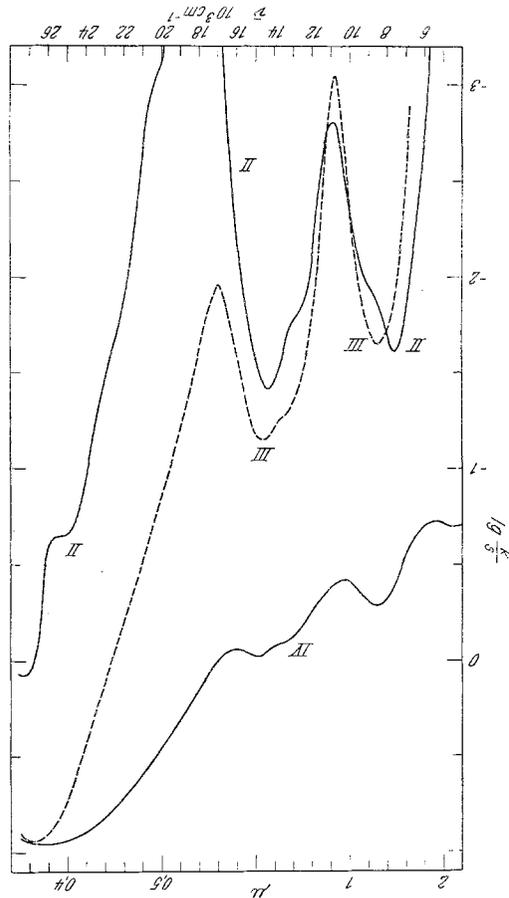


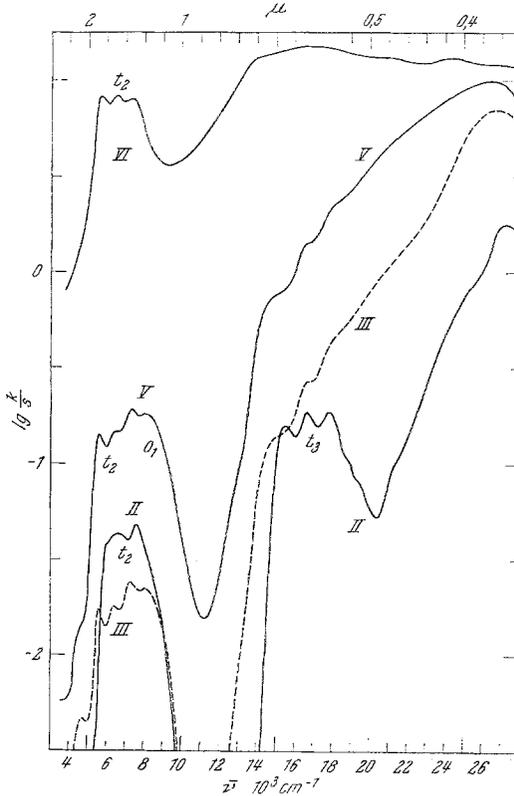
Abb. 3. Die Lichtabsorption des Ni^{2+} :

- II: $\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, niedrigsymmetrische Mod. (II)
 III: $\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, Spinellmodifikation (III)
 IV: $\text{Zn}_2\text{Ni}_4\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, Spinellphase

im Gegenteil durch die Unsymmetrie eine Schwächung des Kristallfeldes bewirkt wird gegenüber dem regulären Oktaederfeld des Spinells. Mit steigender Nickelkonzentration im Spinell tritt eine kontinuierliche Absorption auf, welche die durch das Kristallfeld hervorgerufenen Banden immer weniger hervortreten läßt. Jedoch kann man keine Verschiebung der Absorptionsbanden feststellen, obwohl die Gitterkonstante von $\text{Zn}_3\text{Ni}_4\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ etwa 1% kleiner ist als diejenige von $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ (Tab. 5).

e) Die Lichtabsorption des Co^{2+}

In Abb. 4 findet man die Farbkurven von $\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{6,9}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ [Modifikation (II) und (III)], $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{6,5}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ und $\text{Co}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ (beides Spinellphasen). Zunächst sei die Farbkurve des $\text{Co}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ betrachtet. Im IR

Abb. 4. Die Lichtabsorption des Co^{2+} :

- II: $\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{6,9}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, niedrigsymmetrische Mod. (II)
 III: $\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{6,9}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, Spinellmodifikation (III)
 V: $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{6,5}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, Spinellphase
 VI: $\text{Co}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, Spinellphase

findet man die für $[\text{Co}^{2+}]^4$ charakteristische Absorptionsbande t_2 des Übergangs $4A_2(4F) \rightarrow 4T_1(4F)$ mit der ausgeprägten Feinstruktur⁸. Bereits bei $10\,000\text{ cm}^{-1}$ beginnt zum UV hin eine fast kontinuierliche Absorption. Obwohl hier mehr als die Hälfte des Co^{2+} oktaedrisch koordi-

⁸ O. Schmitz—Du Mont, H. Brokopf, K. Burkhardt, C. Friebe, M. Hasanein, H. Lange und D. Reinen, Farbe und Konstitution anorg. Feststoffe I, Über die Lichtabsorption des zweiwertigen Kobalts nach isomorphem Einbau in oxidische Wirtsgitter. Westd. Verlag Köln u. Opladen, 1964.

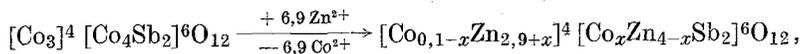
niert ist, kann man im Absorptionsspektrum nur die Lichtabsorption des tetraedrischen Co^{2+} erkennen, bedingt durch die wegen des fehlenden Inversionszentrums bei $[\text{Co}^{2+}]^4$ intensivere Lichtabsorption. Vergleicht man hiermit die Farbkurven der Spinellphasen (III) mit geringerem Co-Gehalt, so erkennt man im Bereich der bisher betrachteten Bande ein weiteres Maximum bei etwa 8200 cm^{-1} . Diese Wellenzahl stimmt mit der für den Übergang ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{F})$ des $[\text{Co}^{2+}]^6$ zu erwartenden Lage überein, und man muß aus dem Auftreten dieser Bande folgern, daß sich

Tabelle 4. Lagen der Absorptionsbanden des Co^{2+} [cm^{-1}]

Gittertypus	Phase	$[\text{Co}^{2+}]^4$ Bande t_2			$[\text{Co}^{2+}]^6$	$[\text{Co}^{2+}]^4$	$[\text{Co}^{2+}]^4$
		Teilmaxima von ${}^4\text{A}_g({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$			Bande o_1 ${}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$	${}^2\text{E}({}^2\text{G}),$ ${}^2\text{T}_1({}^2\text{G})$	Bande t_3 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$
Spinell	$\text{Co}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$	5700	6600	7500			
Spinell	$\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{6,5}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$	5600	6400	7300	(8200)		(16 500)
Spinell (III)	$\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{6,9}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$	5600	6400	7250	(8200)		(16 500)
niedersymmetrische Mod. (II)	$\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{6,9}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$	(5900)	6400	7600		15 400	16 600 17 800
Wurtzit	$\text{Co}_{0,02}\text{Zn}_{0,98}\text{O}$	6100	7000	7500		15 300	16 300 17 600

In Klammern: Schulter.

gegenüber dem $[\text{Co}_3]{}^4 [\text{Co}_4\text{Sb}_2]{}^6\text{O}_{12}$ das Verhältnis $[\text{Co}^{2+}]{}^4/[\text{Co}^{2+}]{}^6$ zugunsten von $[\text{Co}^{2+}]{}^6$ verschoben hat:



$$0,1 \frac{1-x}{x} < 3/4.$$

Diese Verschiebung des Verhältnisses ist insofern verständlich, als Zn^{2+} noch stärker als Co^{2+} Tetraederlücken bevorzugt.

Vergleichen wir weiter die Lagen der Tetraederbande t_2 des Spinelles $\text{Co}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ mit den entsprechenden Maxima im Spektrum der Spinellphasen $\text{Co}_x\text{Zn}_{7-x}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ($x = 0,1$ oder $0,5$) (Tab. 4), so finden wir, daß letztere um etwa 200 cm^{-1} nach IR verschoben sind, was auf die Weitung des Gitters bei der Substitution von Co^{2+} durch Zn^{2+} zurückzuführen ist (Tab. 5). Zum UV hin folgt ein Anstieg, der die von der Kristallfeldaufspaltung herrührenden Banden nur als undeutliche Schultern erkennen läßt. Die niedersymmetrische Modifikation (II) des $\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{6,9}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ zeigt nur die für $[\text{Co}^{2+}]{}^4$ charakteristischen Absorptionsbanden, wobei nicht nur die dem Übergang zu ${}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ entsprechende Bande t_2 als freistehendes Maximum gefunden wird, sondern auch die in den Bereich des Übergangs zu ${}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ fallende Absorption klar hervortritt (Bande t_3). Das mittlere Teilmaximum der Bande t_2 befindet sich an der gleichen Stelle wie dasjenige im Spektrum der Spinellphase (III) ($\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{6,9}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$), das kurz-

welligste bei einer um 250 cm^{-1} größeren Wellenzahl. Aus dieser geringen Abweichung, die bei einem einzigen Teilmaximum vorhanden ist, kann nicht auf eine Verschiedenheit der Feldstärke am Ort des Co^{2+} in den beiden Phasen (II) und (III) geschlossen werden.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß sich auch die Lagen der Banden im Spektrum des Mischkristalles $\text{Co}_{0,02}\text{Zn}_{0,98}\text{O}$ nur wenig von denen des Spektrums der Phase (II) unterscheiden (Tab. 4). Danach können zwischen

Tabelle 5. Gitterkonstanten der Spinellphasen

Phase	$a_0, \text{Å}$
(I) $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ (50 Stdn. bei 860°C , verunreinigt)	$8,597 \pm 0,001$
(III) $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$	$8,596_5 \pm 0,001$
	8,585 ²
	8,594 ³
	$8,594 \pm 0,003$ ⁴
	$8,594 \pm 0,001$ ⁵
(IV) $\text{Zn}_3\text{Ni}_4\text{Sb}_2\text{O}_{12}$	$8,516 \pm 0,002$
$\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{6,5}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$	$8,589_5 \pm 0,001$
$\text{Co}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$	8,523 ³
CuGa_2O_4	8,304 ⁹

den Feldstärkeparametern Δ des $[\text{Co}^{2+}]_4$ in den Phasen (II), (III) und nach isomorphem Einbau in ZnO nur sehr geringe Unterschiede bestehen.

6. Schlußfolgerungen

Aus der Untersuchung der Lichtabsorption ergibt sich, daß Zn^{2+} auch in der niedrigsymmetrischen Modifikation (II) des Zinkantimonats $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ sowohl tetraedrisch als auch oktaedrisch koordiniert ist, wie es notwendigerweise auch für die im Spinellgitter kristallisierende Modifikation (III) gilt. Die Unterschiede der Spinellphasen (I) und (III) beruhen, abgesehen von ihrer unterschiedlichen Bildung, vor allem in der Farbe [(I) grau, (III) gelb] und in der Lage der Absorptionskante (vgl. Abschnitt 5).

Röntgenographisch unterscheiden sich die Spinellphasen (I) und (III) durch die etwas breiteren Reflexe bei (I), nicht aber durch die Gitterkonstante. Eine Erklärung für das Auftreten des Spinells (I) könnte die Ostwaldsche Stufenregel geben: Angenommen (II) wäre bei Temperaturen unter 1200°C stabil, so würde zunächst bei der Bildung (860°C) die instabile Spinellphase (I) auftreten, die sich dann bei etwas höheren Temperaturen ($> 950^\circ \text{C}$) irreversibel in (II) umwandelt.

Die Dimorphie von (II) und der Spinellphase wird offenbar hervorgerufen durch die in der niedersymmetrischen Modifikation (II) anzu-

⁹ M. Robbins und L. Darcy, J. Phys. Chem. Solids **27**, 741 (1966).

nehmende geordnete Verteilung von Zn^{2+} und Sb^{5+} in den Oktaederlücken, dadurch bedingt, daß sich die beiden Kationen in der Ladung und im Ionenradius erheblich unterscheiden. Ähnliche Verhältnisse findet man auch bei dem kürzlich dargestellten 2,6-Spinell Co_5TeO_8 ¹⁰, in welchem ebenfalls wie im Fe_5LiO_8 eine geordnete Kationenverteilung auf den Oktaederplätzen, d. h. eine Überstruktur, vorliegt. Der gleiche Ordnungszustand ist allerdings bei den 2,5-Spinellen infolge der anderen Stöchiometrie nicht möglich. Deshalb wäre es verständlich, wenn die Ordnung der Kationen das treibende Moment bei der Bildung der niedersymmetrischen Modifikation (II) ist und die Unterschiede im Bau von (II) und dem Spinell (III) nicht groß sind.

Daß $Zn_7Sb_2O_{12}$ an der Grenze der Stabilität der Spinellstruktur steht, erscheint plausibel, wenn man berücksichtigt, daß die Mg-Verbindung $Mg_7Sb_2O_{12}$ eine dem Ilmenit nahestehende Struktur mit ausschließlich oktaedrisch koordiniertem Mg^{2+} besitzt im Gegensatz zur Isotypie bei den 2,4-Spinellen Zn_2TiO_4 — Mg_2TiO_4 und Zn_2SnO_4 — Mg_2SnO_4 . Da Zn^{2+} gegenüber dem Mg^{2+} die tetraedrische Koordination bevorzugt, bewirkt der Austausch von Mg^{2+} gegen Zn^{2+} eine Umwandlung in eine Struktur, in der Zn^{2+} auch Tetraederlücken besetzt, wie dies in einer Spinellphase $Zn_7Sb_2O_{12}$ der Fall ist.

Experimenteller Teil

Die Phasen wurden aus feingepulverten, zu Pillen gepreßten Oxid- und Carbonatgemischen hergestellt. Die spektralphotometrische Untersuchung der als Kristallpulver vorliegenden Substanzen geschah in Remission [Weißstandard: Modifikation (II) des $Zn_7Sb_2O_{12}$]. Es wurde mit dem Spektralphotometer PMQ II mit Infrasiloptik gemessen. Die wiedergegebenen charakteristischen Farbkurven wurden nach der Beziehung von *Schuster-Kubelka-Munck*

$$\lg k/s = \lg \frac{(1 - R_{\text{diff}})^2}{2 R_{\text{diff}}}$$

aus der diffusen Remission erhalten.

k = Absorptionskoeffizient, s = Streukoeffizient, R_{diff} = Bruchteil der remittierten Strahlung¹¹.

Die Gitterkonstanten wurden aus Pulveraufnahmen mit einer Seemannkamera (Umfang 360 mm) nach der asymmetrischen Methode von *Straumanis* gewonnen. Die Berechnung erfolgte mit Hilfe eines Programms für die IBM-7090-Rechenmaschine.

Auch an dieser Stelle möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. O. Schmitz—Du Mont, für seine freundliche Unterstützung, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre finanzielle Hilfe meinen Dank aussprechen.

¹⁰ H. Kasper, Z. anorg. allgem. Chem. (im Druck).

¹¹ G. Kortüm, W. Braun und G. Herzog, Angew. Chem. **75**, 653 (1963).