

Ein neues metastabiles Zinkoxovanadat: $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$

Meinhard Waburg und Hanskarl Müller-Buschbaum*

Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel, D-2300
Kiel, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 12. April 1985. Angenommen 29. April 1985)

About a New Metastable Compound: $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$

For the first time $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ was prepared and investigated by single crystal X-ray methods. The metastable compound exists between a CO_2 -Laser generated flux and the solid $\text{ZnO}/\text{V}_2\text{O}_5$ material. The quenched light brown crystals show a monoclinic symmetry (space group $\text{C}_2^2\text{—P}2_1$, $a = 10.488(5)$, $b = 8.198(6)$, $c = 9.682(5)$ Å; $\beta = 118.66(4)^\circ$; $Z = 4$). $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ has a characteristic Zn/O-framework with incorporated V^{5+} in tetrahedral coordination. The relationship to $\text{Zn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ and the calculation of the madelung part of lattice energy (MAPLE) in respect to the metastable character are discussed.

(Keywords: Zinc; Vanadium; Oxygen; X-Ray; Crystal Structure)

Einleitung

In einer Reihe von Untersuchungen wurde gezeigt, daß sich die Kristallchemie der Zink-Oxotantalate deutlich von der der entsprechenden Oxoniobate unterscheidet. Als Beispiel seien die Verbindungen ZnNb_2O_6 ¹, ZnTa_2O_6 ¹, $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ ² und $\text{Zn}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ ³ aufgeführt. Die Synthese von Einkristallen der Formel $\text{Zn}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ gelang bisher nicht, so daß die kristallchemischen Vergleiche zur kürzlich untersuchten Verbindung $\text{Zn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ ⁴ noch ausstehen. Es sei hier darauf hingewiesen, daß die überwiegende Zahl aller nicht Zink enthaltenden Oxoniobate und -tantalate diese Unterschiede nicht aufweisen. Interessant ist in diesem Zusammenhang eine Untersuchung der entsprechenden Oxovanadate des Zinks. Im Zweistoffsystem $\text{ZnO—V}_2\text{O}_5$ wurden bereits eine Reihe von Verbindungen an Einkristallen untersucht. Die älteste Untersuchung betrifft ZnV_2O_6 ⁵, welches mit ZnNb_2O_6 ¹ und ZnTa_2O_6 ¹ keine Verwandtschaft besitzt. $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ⁶ ähnelt den Diphosphaten ($\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_x$) und wandelt sich bei 615 °C in die Thortveititstruktur um. Schließlich wurde auch

$\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ⁷ aufgeklärt, welches wiederum mit $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ ² und $\text{Zn}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ ³ keine gemeinsamen Strukturmerkmale besitzt. Die Synthese von $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ stand bisher aus, um die Abgrenzung der Oxovanadate zu den Oxoniobaten/-tantalaten zu komplettieren. Mit Hochtemperaturmethoden gelang es, eine metastabile Form von $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ einkristallin darzustellen. Diese Verbindung besitzt eine unerwartete Ähnlichkeit zu der ebenfalls metastabilen Tantalverbindung $\text{Zn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$. Über dieses neue Oxovanadat kann jetzt berichtet werden.

Ergebnisse

Darstellung und Kristallstrukturaufklärung von $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$

Oxovanadate lassen sich wegen des niedrigen Schmelzpunktes von V_2O_5 (Fp.: 690 °C) in widerstandsbeheizten Elektroöfen darstellen. Mit dieser Methode wurden die in der Einleitung erwähnten Verbindungen präpariert. Mit der gleichen Technik gelang es jedoch nicht, Einkristalle von $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ zu züchten, obwohl eine Reaktion von ZnO mit V_2O_5 anhand von Pulverdiffraktogrammen nachweisbar war. Erhitzt man Preßlinge aus ZnO und V_2O_5 (4 : 1) mit schwach fokussierter CO_2 -Laser-Energie weit über ihren Schmelzpunkt, so entstehen an der Phasengrenze zwischen Schmelze und nicht erschmolzenem Reaktionsgut Einkristalle von $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$, die durch spontanes Abschalten der Energiezufuhr abgeschreckt und stabilisiert werden können. Die hellbraunen Kristalle zerfallen beim Tempern unterhalb des Schmelzpunktes von V_2O_5 , wodurch der metastabile Charakter von $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ bewiesen ist. Da $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ bisher unbekannt war, ist nicht sicher, ob es von dieser Verbindung eine Tieftemperaturform gibt.

Die Zusammensetzung der Einkristalle wurde mit der energiedispersiven Meßtechnik (Elektronenmikroskop Jeol T 200, EDX-System PGT-III) ermittelt. Auswertungen der Röntgenfluoreszenzspektren mit der rechnerischen Standardkorrektur (NOSTAND) zeigen das Verhältnis der Metalle $\text{Zn} : \text{V} = 2 : 1$, welches schließlich durch die komplette Strukturaufklärung bestätigt wurde.

Mit Film- und Vierkreisdiffraktometerdaten (SIEMENS AED 2) wurden die systematisch beobachtbaren Reflexe (hkl), ($h0l$) alle Ordnungen vorhanden; ($0k0$) mit $k = 2n$ und die Gitterkonstanten

$$a = 10.488 (5) \quad b = 8.198 (6) \quad c = 9.682 (5) \text{ \AA} \\ \beta = 118.66 (4)^\circ$$

bestimmt. Charakteristische Raumgruppen sind C_{2h}^2 — $\text{P}2_1/\text{m}$ und C_2^2 — $\text{P}2_1$. Während der Strukturverfeinerung mußte die höhersymmetrische Raumgruppe verlassen werden. Mit 2211 symmetrieunabhängigen Reflexen ($F_0 > 6\sigma F_0$) wurden *Pattersonsynthesen* berechnet und mit direkten

Tabelle 1. Parameter für $Zn_4V_2O_9$ mit Standardabweichungen in Klammern. In der Raumgruppe $C_{2v}^2-P2_1$ besetzen alle Atome die Punktlage 2a

	x	y	z	B[Å ²]
Zn _I	0,2245(3)	0,4462(6)	0,1637(4)	0,74(5)
Zn _{II}	0,2581(4)	0,9476(6)	0,5082(4)	0,53(4)
Zn _{III}	0,7871(3)	0,3926(6)	0,1880(4)	0,53(4)
Zn _{IV}	0,2596(4)	0,3226(6)	0,5154(4)	0,65(5)
Zn _V	0,2301(3)	0,8296(6)	0,1611(4)	0,43(4)
Zn _{VI}	0,3901(3)	0,1471(6)	0,1025(3)	0,47(4)
Zn _{VII}	0,2811(3)	0,4682(6)	0,8429(4)	0,36(4)
Zn _{VIII}	0,9147(4)	0,6825(6)	0,1057(4)	0,62(4)
V _I	0,4800(5)	0,1293(7)	0,8394(5)	0,42(6)
V _{II}	0,9702(4)	0,1186(7)	0,5025(5)	0,25(6)
V _{III}	0,5564(4)	0,1463(7)	0,5153(5)	0,25(5)
V _{IV}	0,9987(4)	0,1215(7)	0,1488(5)	0,38(6)
O _I	0,631(2)	0,136(3)	0,820(2)	0,59(23)
O _{II}	0,156(2)	0,469(3)	0,604(2)	0,50(24)
O _{III}	0,670(2)	0,976(3)	0,595(2)	0,65(27)
O _{IV}	0,660(2)	0,321(3)	0,605(3)	0,70(28)
O _V	0,890(2)	0,635(3)	0,545(2)	0,56(23)
O _{VI}	0,764(2)	0,486(3)	0,987(2)	0,60(26)
O _{VII}	0,639(2)	0,467(3)	0,247(2)	0,58(25)
O _{VIII}	0,396(2)	0,143(3)	0,527(2)	0,79(25)
O _{IX}	0,080(2)	0,632(3)	0,066(2)	0,54(23)
O _X	0,747(2)	0,832(3)	0,004(2)	0,43(24)
O _{XI}	0,512(2)	0,161(3)	0,328(3)	1,11(32)
O _{XII}	0,152(2)	0,670(2)	0,829(2)	0,38(24)
O _{XIII}	0,605(2)	0,816(3)	0,223(3)	0,99(31)
O _{XIV}	0,539(2)	0,119(3)	0,038(2)	0,77(28)
O _{XV}	0,952(2)	0,571(3)	0,301(2)	0,72(27)
O _{XVI}	0,872(2)	0,764(3)	0,794(3)	0,91(29)
O _{XVII}	0,122(2)	0,795(3)	0,535(2)	0,67(27)
O _{XVIII}	0,937(2)	0,428(2)	0,801(2)	0,54(25)

Methoden kombiniert (MULTAN⁸). Die endgültig verfeinerten Parameter (SHELX⁹ in Verbindung mit der Rechenanlage PDP 10) sind in Tab. 1 zusammengestellt. Der Gütefaktor über 2211 Reflexe beträgt ohne weitere Korrekturen bei isotroper Verfeinerung der Temperaturfaktoren $R = 0,085$. Jede Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten $Zn_4V_2O_9$. Ein Abdruck der F_0/F_c -Tabellen erfolgt an anderer Stelle¹⁰. Tab. 2 enthält die wichtigsten Metall-Sauerstoffabstände.

Tabelle 2. Interatomare Abstände [\AA] für $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ mit Standardabweichungen in Klammern

$\text{Zn}_I - \text{O}_I$: 2,12(2)	$\text{Zn}_{II} - \text{O}_{IV}$: 1,99(3)
- O_{III}	: 2,07(2)	- O_V	: 2,07(2)
- O_{IX}	: 2,04(2)	- O_{VII}	: 2,09(2)
- O_X	: 2,01(2)	- O_{VIII}	: 2,10(2)
- O_{XVI}	: 1,95(3)	- O_{XVII}	: 2,01(2)
		- O_{XVIII}	: 2,70(2)
$\text{Zn}_{III} - \text{O}_{VI}$: 2,00(2)	$\text{Zn}_{IV} - \text{O}_{II}$: 2,06(2)
- O_{VII}	: 1,99(3)	- O_{III}	: 2,01(3)
- O_{XII}	: 1,97(2)	- O_V	: 2,07(2)
- O_{XV}	: 2,12(2)	- O_{VIII}	: 2,02(2)
- O_{XVII}	: 2,50(2)	- O_{XIII}	: 2,23(2)
		- O_{XVI}	: 2,68(2)
$\text{Zn}_V - \text{O}_I$: 2,10(2)	$\text{Zn}_{VI} - \text{O}_{VI}$: 1,94(2)
- O_{IV}	: 1,99(2)	- O_X	: 2,00(2)
- O_{VI}	: 1,95(2)	- O_{XI}	: 1,93(2)
- O_{IX}	: 2,13(2)	- O_{XIV}	: 1,96(3)
- O_{XVIII}	: 2,11(2)		
$\text{Zn}_{VII} - \text{O}_{II}$: 2,04(2)	$\text{Zn}_{VIII} - \text{O}_{VI}$: 2,16(2)
- O_X	: 1,99(2)	- O_{IX}	: 1,99(2)
- O_{XII}	: 2,10(2)	- O_X	: 1,98(2)
- O_{XIII}	: 2,03(3)	- O_{XV}	: 1,97(2)
- O_{XIV}	: 2,08(2)	- O_{XVIII}	: 2,44(2)
$\text{V}_I - \text{O}_I$: 1,68(2)	$\text{V}_{II} - \text{O}_{II}$: 1,74(2)
- O_{VII}	: 1,74(2)	- O_V	: 1,74(2)
- O_{XIII}	: 1,73(2)	- O_{XV}	: 1,72(2)
- O_{XIV}	: 1,72(2)	- O_{XVII}	: 1,68(2)
$\text{V}_{III} - \text{O}_{III}$: 1,76(2)	$\text{V}_{IV} - \text{O}_{IX}$: 1,84(2)
- O_{IV}	: 1,75(2)	- O_{XII}	: 1,74(2)
- O_{VIII}	: 1,74(2)	- O_{XVI}	: 1,67(2)
- O_{XI}	: 1,65(2)	- O_{XVIII}	: 1,70(2)

Beschreibung des Aufbaus von $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$

Die voranstehende Strukturaufklärung zeigt für $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ eine komplizierte Verknüpfung von Zn/O-Polyedern. In dieses Gerüst ist V^{5+} isoliert eingebunden (V^{5+} erhält tetraedrische Umgebung), so daß auf den ersten

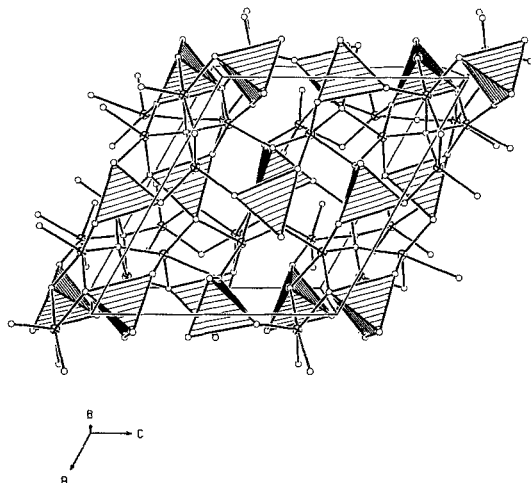


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Atomanordnung von $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ längs $[010]$; die VO_4 -Tetraeder sind schraffiert

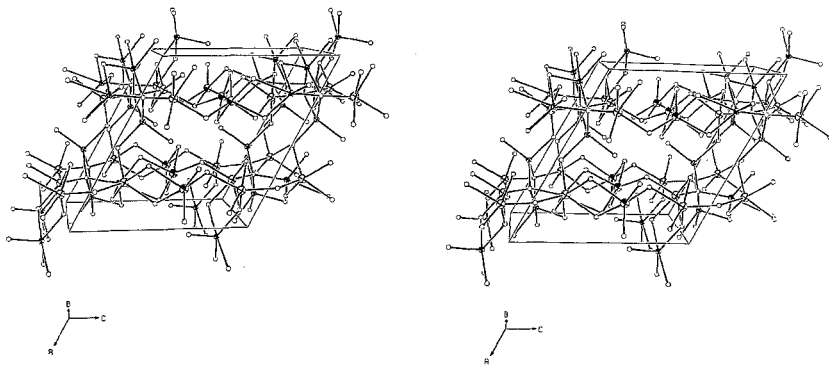


Abb. 2. Stereographische Darstellung des Zink-Sauerstoff-Gerüsts der Verbindung $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ längs $[010]$; Zn in tetraedrischer Koordination = \oplus ; Zn mit C.N. $4 + 1 = \oplus$; Zn mit C.N. $5 = \oplus$; Zn mit C.N. $5 + 1 = \oplus$

Blick eine relativ dichte Raumerfüllung zu existieren scheint. Abb. 1 verdeutlicht die isolierte Lage der VO_4 -Tetraeder in einer Elementarzelle von $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$. Dieser Gesamtüberblick über alle am Aufbau beteiligten Atome täuscht eine zu große Bedeutung der VO_4 -Tetraeder vor, die bei näherer Betrachtung nur eine auffüllende Rolle im $[\text{Zn}_4\text{O}_9]^{10-}$ -Gerüst besitzen. Dieser Sachverhalt ist besser zu erkennen, wenn die Zn_4O_9 -Teilstruktur allein gezeichnet wird. In Abb. 2 sind die Zn/O -Polyeder und ihre räumliche Verknüpfung über eine Elementarzelle hinaus dargestellt.

Man erkennt zweidimensional unendliche Schichten aus deformierten O^{2-} -Polyedern um Zn^{2+} mit unterschiedlicher Koordinationszahl. Innerhalb der Schichten sind die Zn/O-Polyeder über Ecken und Kanten verknüpft. Mit Ausnahme von O_{VI} und O_X sind alle O^{2-} -Teilchen an den Tetraederlücken für V^{5+} beteiligt. Längs [100] sind diese Zn/O-Schichten über Zn_{VI} und Zn_{VIII} zu einem dreidimensionalen Gerüst verzweigt, welches 8 Tetraederlücken pro Elementarzelle besitzt, in die, wie der Vergleich mit Abb. 1 zeigt, V^{5+} eingelagert ist.

Bemerkenswert ist die Koordination der Zn^{2+} -Ionen. Nur eine Lage (Zn_{VI}) zeigt eine eindeutige Koordination mit tetraedrischem Aufbau. Alle anderen Zinkpositionen zeigen ergänzende, weiter entfernte O^{2-} -Partner (vgl. Tab. 2). Zn_{III} und Zn_{VIII} haben $4 + 1$ O^{2-} -Nachbarn, Zn_I , Zn_V und Zn_{VII} sind recht einheitlich fünffach koordiniert, während die restlichen Lagen: Zn_{II} und Zn_{IV} eine $5 + 1$ O^{2-} -Umgebung besitzen. In der Diskussion wird hierauf eingegangen.

Diskussion

Innerhalb der Zinkoxovanadate steht $Zn_4V_2O_9$ am Ende einer zunehmenden Isolation der Vanadin-Sauerstoff-Polyeder. In der vanadinreichen Verbindung, ZnV_2O_6 ⁵, sind die VO_6 -Oktaeder zu Ketten verknüpft. Mit steigendem Zinkgehalt treten beispielsweise in α - $Zn_2V_2O_7$ ⁶ eckenverknüpfte Doppeltetraeder auf, die in α - $Zn_3V_2O_8$ ⁷ aufgebrochen sind, so daß erstmals isolierte VO_4 -Tetraeder beobachtet wurden. So ist es verständlich, daß sich die hier untersuchte, noch zinkreichere Verbindung $Zn_4V_2O_9$ in diesen Gang einordnet und Vanadin ausschließlich isoliert tetraedrisch koordiniert enthält. Kristallchemisch interessanter ist die Koordination der Zn^{2+} -Ionen. Wie in der Strukturbeschreibung hervorgehoben wurde, sind bis auf die tetraedrisch koordinierte Position Zn_{VI} alle übrigen (Zn_I — Zn_{VIII}) mit ergänzenden Nachbarn versehen und durchweg von stark deformierten O^{2-} -Polyedern umgeben. Hier ist wohl eine der Ursachen für den metastabilen Charakter dieser Verbindung zu suchen. Die üblicherweise in metastabilen Oxometallaten beobachteten statistisch besetzten Metallpositionen, die Defekte im Kationen- und Anionenteilgitter oder die durch verschiedene Elemente gemeinsam genutzten Punktlagen, scheiden als Kriterium eines entropiebedingten Kristallaufbaus aus. Abb. 3 zeigt, daß längs [001] im komplett besetzten Kristallgitter von $Zn_4V_2O_9$ Hohlräume unterschiedlicher Dimension verbleiben. Diese sind ein auflockerndes Element und vermutlich ein Produkt der hohen Darstellungstemperaturen. Berechnet man den Coulombanteil der Gitterenergie nach dem Vorschlag von Hoppe^{11,12} für $Zn_4V_2O_9$ (13 901 kcal/mol = 58 106 kJ/mol) und vergleicht diesen Wert mit der Summe der binären Ausgangsoxide ($4ZnO$: V_2O_5 ;

13 838 kcal/mol = 57 841 kJ/mol), so erkennt man einen unsignifikanten Energiegewinn bei der Verbindungsbildung. Der hier fehlende deutliche Effekt an Zunahme des *Coulombanteils* der Gitterenergie ist ein Ausdruck des metastabilen Zustands von $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$. Wichtig ist in diesem Zusammenhang, daß die *Coulombanteile* der einzelnen Punktlagen (MAPLE-Werte nach *Hoppe*) sowohl für die verschieden koordinierten Zn^{2+} -Ionen als auch für alle miteinander vergleichbaren O^{2-} -Positionen von ausgwogen gleicher Größenordnung sind¹⁰.

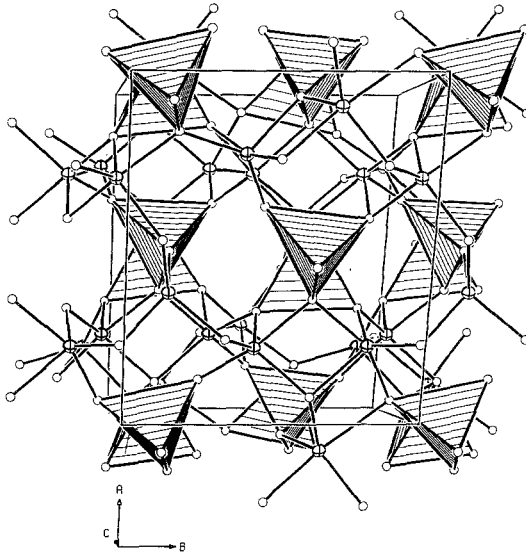


Abb. 3. Perspektivische Darstellung der Atomanordnung von $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ längs $[001]$; die VO_4 -Tetraeder sind schraffiert

In der Einführung wurde gezeigt, daß sich Zink-Oxovanadate offenbar trotz gleicher Formel grundlegend von den Zink-Oxonio-baten/-tantalaten unterscheiden. Überraschend ist die Feststellung, daß zwischen $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ und $\text{Zn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ ⁴ sowohl bezüglich der Schichtstruktur im Zink-Sauerstoff-Gerüst als auch in der Koordination von Zn^{2+} große kristallchemische Ähnlichkeiten bestehen. Die Auffüllung der Hohlräume im $[\text{Zn}_4\text{O}_9]^{10-}$ -Gerüst durch V^{5+} bzw. Ta^{5+} läßt schließlich doch die chemisch unterschiedlichen Eigenschaften der eingelagerten Ionen erkennen.

Die Zeichnungen wurden mit einem von *Plötz*¹³ modifiziertem ORTEP-Programm¹⁴ angefertigt.

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

Literatur

- ¹ *Waburg M., Müller-Buschbaum Hk., Z. anorg. allg. Chem.* **508**, 55 (1984).
- ² *Isobe M., Marumo F., Iwai S., Kondo Y., Bull. Tokyo Inst. Technol.* **120**, 1 (1974).
- ³ *Waburg M., Müller-Buschbaum Hk., Monatsh. Chem.* **115**, 15 (1984).
- ⁴ *Waburg M., Müller-Buschbaum Hk., Z. anorg. allg. Chem., im Druck.*
- ⁵ *Angenault J., Rimsky A., Compt. Rend.* **267 C**, 227 (1968).
- ⁶ *Gopal R., Calvo C., Can. J. Chem.* **51**, 1004 (1973).
- ⁷ *Gopal R., Calvo C., Can. J. Chem.* **49**, 3056 (1971).
- ⁸ *Main P., Fiske S. J., Hull S. E., Lessinger L., Germain G., Declercq J.-P., Woolfson M. M., MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structure from X-ray Diffraction Data, York 1980.*
- ⁹ *Sheldrick G. M., SHELX 76: Program System for Crystal Structure Determination, Univ. of Cambridge 1976.*
- ¹⁰ *Waburg M., geplante Dissertation, Kiel 1985.*
- ¹¹ *Hoppe R., Angew. Chem.* **78**, 52 (1966).
- ¹² *Hoppe R., Adv. Fluorine Chem.* **6**, 387 (1970).
- ¹³ *Plötz K.-B., Dissertation, Kiel 1982.*
- ¹⁴ *Johnson C. K., Report ORNL-3794, Oak Ridge Nat. Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.*