

# Über ilmenitähnliche Phasen im System $\text{MgO}-\text{Sb}_2\text{O}_5$ und die Lichtabsorption von $\text{Ni}^{2+}$ und $\text{Co}^{2+}$ im Gitter von $\text{Mg}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$

Von HORST KASPER

Anorganisch-Chemisches Institut der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn\*

(Eingegangen am 28. Juli 1967)

## Abstract

The system  $\text{MgO}-\text{Sb}_2\text{O}_5$  has been reinvestigated. Besides the known  $\text{MgSb}_2\text{O}_6$  (trirutile type) and  $\text{Mg}_4\text{Sb}_2\text{O}_9$  (I) (ilmenite type) further phases with the general formula  $\text{Mg}_{8+7k}\text{Sb}_{2(k+2)}\text{O}_{6(2k+3)}$  have been found converging for  $k \rightarrow \infty$  to the compound  $\text{Mg}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  (II). By x-ray investigation has been shown, that (II) represents a new type of lattice based on hexagonal close packing of oxygen. The light absorption of the colouring cations  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  after isomorphous incorporation in (I) and (II) gives evidence, that the bivalent cations have sixfold coordination in these phases.

## Auszug

Das System  $\text{MgO}-\text{Sb}_2\text{O}_5$  wurde erneut untersucht. Außer den bekannten Phasen  $\text{MgSb}_2\text{O}_6$  (Trirutiltypus) und  $\text{Mg}_4\text{Sb}_2\text{O}_9$  (I) (Ilmenittypus) konnten weitere Phasen der allgemeinen Formel  $\text{Mg}_{8+7k}\text{Sb}_{2(k+2)}\text{O}_{6(2k+3)}$  gefunden werden, die für  $k \rightarrow \infty$  in die Phase  $\text{Mg}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  (II) übergehen. Die röntgenographische Untersuchung ergab, daß (II) einen neuen Gittertypus darstellt, basierend auf einer annähernd hexagonal dichten Sauerstoffpackung. Die Untersuchung der Lichtabsorption des  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  nach isomorphem Einbau in (I) und (II) ergab, daß die zweiwertigen Kationen in diesen Phasen die Koordinationszahl 6 besitzen.

## 1. Einleitung

Nach der Untersuchung der Lichtabsorption der *Ilmenitphasen*  $\text{Ni}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{TiO}_3$ <sup>1,2</sup>,  $\text{NiTiO}_3$ ,  $\text{Ni}_{0,01}\text{Cd}_{0,99}\text{TiO}_3$  ergab sich die Frage, wie sich die Lichtabsorption des  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  beim Einbau in die eben-

\* Jetzt: Lincoln Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Lexington, Massachusetts 02173.

<sup>1</sup> O. SCHMITZ-DU MONT und H. KASPER, Farbe und Konstitution bei anorganischen Feststoffen, 7. Mitt.: Die Lichtabsorption des zweiwertigen

falls im Ilmenitgitter kristallisierende Phase Mg<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (I) verhalte. Mg<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> wurde von BLASSE<sup>3</sup> bei 1200 °C dargestellt und läßt sich von der Ilmenitphase MgTiO<sub>3</sub> durch Austausch von  $\frac{1}{3}$  Ti<sup>4+</sup> gegen Mg<sup>2+</sup> und von  $\frac{2}{3}$  Ti<sup>4+</sup> gegen Sb<sup>5+</sup> ableiten. Da im Debyeogramm von (I) keine Überstrukturlinien gefunden werden konnten, wurde nur auf eine Nahordnung zwischen Mg und Sb geschlossen.

Diese Angaben konnte ich bestätigen; wurde Mg<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>9</sub><sup>1</sup> jedoch auf Temperaturen oberhalb von 1400 °C erhitzt, so begannen sich die Pulverreflexe gegeneinander zu verschieben, was eine Veränderung des Gittertypus anzeigte. Dies veranlaßte mich, das System MgO—Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erneut zu untersuchen.

## 2. Versuchsergebnisse

### a) System MgO—Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Wie im folgenden beschrieben, kommen im System MgO—Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> außer der bekannten *Trirutilphase* MgSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> und der *Ilmenitphase* Mg<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> zahlreiche weitere Phasen der allgemeinen Formel Mg<sub>8+7k</sub>Sb<sub>2(k+2)</sub>O<sub>6(2k+3)</sub> vor.

### b) Röntgenographische Untersuchung

#### *Nachweis der Existenz der Phase Mg<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>*

Bei der Gewinnung von Mg<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> erwies sich eine halbstündige Temperung bei 1350 °C als besonders günstig, da bei tieferen Sinter-temperaturen die Reflexe der Röntgenaufnahme relativ breit waren. Wurde bei höheren Temperaturen oder längere Zeit erhitzt, so verschoben sich die Reflexe der Pulveraufnahme sprunghaft und auch neue Reflexe traten auf. Gleichzeitig war zu beobachten, daß sich ein Teil des Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verflüchtigte. Deshalb wurde versucht, den Konvergenzpunkt der Reflexe zu finden, indem von Stöchiometrien mit kleinerem Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt ausgegangen wurde. Es zeigte sich, daß die Reflexe der Phasen bei der Zusammensetzung Mg<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (II) konvergieren. Die Reflexe von Mg<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> ließen sich *hexagonal* indizieren und es ergab sich  $a = 5,19$  und  $c = 9,581$  Å (Tab. 1).

Nickels in oxidischen Koordinationsgittern vom Ilmenittyp. Monatsh. Chem. **95** (1964) 1433—1449.

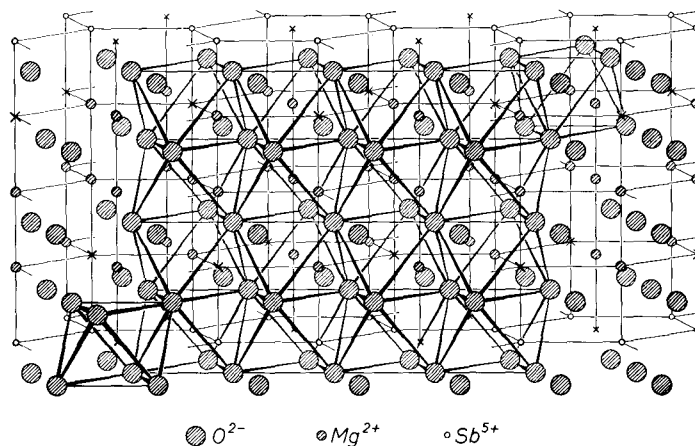
<sup>2</sup> H. KASPER, Dissertation, Bonn 1965, und unveröffentlicht.

<sup>3</sup> G. BLASSE, On the structure of some compounds Li<sub>3</sub>Me<sup>5+</sup>O<sub>4</sub> and some other mixed metal oxides containing lithium. Z. anorg. allg. Chem. **331** (1964) 44—50.

Tabelle 1. Gitterkonstanten von Phasen im System MgO—Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c</i> <sub>red</sub>
Mg <sub>4</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	5,173	14,23	4,74
Mg <sub>5</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	5,18	23,8	4,76
Mg <sub>11</sub> Sb <sub>4</sub> O <sub>21</sub>	5,188	33,32	4,76
Mg <sub>29</sub> Sb <sub>10</sub> O <sub>54</sub>	5,194	42,94	4,77
Mg <sub>7</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	5,190	9,581	4,79

Auf Grund der Verwandtschaft dieser Phase mit dem Mg<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> wird folgender Strukturvorschlag gemacht: Analog zum *Ilmenit* wird die Packung der O<sup>2-</sup> eine *hexagonale* dichte Sauerstoffpackung sein, da die Gitterkonstante *a* mit derjenigen der Ilmenitphase Mg<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (I) praktisch übereinstimmt, und da die Gitterkonstante *c* von (II) etwa zwei Drittel derjenigen von (I) beträgt (Tab. 1), muß man annehmen, daß in der Elementarzelle nicht sechs [wie bei (I)], sondern nur vier O<sup>2-</sup>-Schichten aufeinanderfolgen, so daß eine kubische dichte Packung nicht in Frage kommt. Die Elementarzelle enthält eine Formeleinheit Mg<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> und somit 12 Oktaederlücken, die mit Kationen besetzt werden können. Aus der spektralphotometrischen Untersuchung (siehe Abschnitt 3) ergibt sich, daß alle Mg<sup>2+</sup> *oktaedrisch* koordiniert sind, und Sb<sup>5+</sup> wird ebenfalls *sechszählig* koordiniert sein, da es in oxidischen Phasen normalerweise oktaedrische Koordination besitzt. Es stehen also 7 Mg<sup>2+</sup> und 2 Sb<sup>5+</sup> für die Besetzung der 12 Oktaederlücken zur Verfügung, so daß hier im Gegensatz zum Ilmenit (Zweidrittel-Besetzung der Oktaederlücken) eine Dreiviertel-Besetzung der

Fig. 1. Strukturvorschlag für den Mg<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>-Typus

Oktaederlücken vorhanden ist. Es besteht folgende Möglichkeit: Drei aufeinanderfolgende Schichten von Oktaedern sind wie im Ilmenit zu zwei Dritteln mit Kationen besetzt, die vierte Schicht aber vollständig. Aus anderen Antimonverbindungen (CdSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, NaSbO<sub>3</sub>) ist bekannt, daß sich vorzugsweise zu zwei Dritteln ausschließlich mit Sb<sup>5+</sup> besetzte Schichten bilden. Nimmt man dies hier ebenfalls an, so kann man die Schichtenfolge des Mg<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> folgendermaßen vom MgTiO<sub>3</sub> ableiten: Man ersetzt jede zweite Ti<sup>4+</sup>-Schicht durch Sb<sup>5+</sup> und die restlichen zu zwei Dritteln besetzten Ti<sup>4+</sup>-Schichten durch vollbesetzte Mg<sup>2+</sup>-Schichten. Gemäß der kleineren Gitterkonstanten *c* wird beim Mg<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> aber bereits die fünfte Schicht mit der ersten identisch (Fig. 1). Die Punktlagen des ideal gepackten Gitters wären folgende:

$$\begin{array}{l}
 \text{Sb: } \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0, \frac{2}{3} \frac{1}{3} 0 \\
 \text{Mg: } 0 0 \frac{1}{2} \\
 \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2} \\
 0 0 \frac{1}{4}, \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}, 0 0 \frac{3}{4}, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4} \\
 \text{O: } \frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8}, \frac{2}{3} 0 \frac{1}{8}, 0 \frac{2}{3} \frac{1}{8} \\
 \frac{2}{3} \frac{2}{3} \frac{3}{8}, \frac{1}{3} 0 \frac{3}{8}, 0 \frac{1}{3} \frac{3}{8} \\
 \frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{5}{8}, \frac{2}{3} 0 \frac{5}{8}, 0 \frac{2}{3} \frac{5}{8} \\
 \frac{2}{3} \frac{2}{3} \frac{7}{8}, \frac{1}{3} 0 \frac{7}{8}, 0 \frac{1}{3} \frac{7}{8}
 \end{array}$$

Es ergibt sich demnach beim Mg<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> ein ilmenitähnliches Gitter, bei dem jedoch verschiedene kristallographische Gitterpositionen des Mg<sup>2+</sup> vorhanden sind. Dieser Strukturvorschlag macht es auch verständlich, daß sich die Ilmenitphase (I) mit gemischten Kationenschichten (Mg<sup>2+</sup>, Sb<sup>5+</sup>) relativ leicht beim Erhitzen durch Verdampfen von Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in die Phase (II) umwandelt, in der die Kationenschichten entweder nur Mg<sup>2+</sup> oder Sb<sup>5+</sup> enthalten. Wie bereits erwähnt, findet man keinen direkten Übergang von dem Ilmenit Mg<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> zum Mg<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>, sondern eine Reihe von Zwischenstufen. Ein ähnliches Problem konnte kürzlich bei den Verbindungen Zn<sub>*n*</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3+*k*</sub> behandelt werden<sup>4</sup>, wo es aus Überstrukturreflexen möglich war, die Größe der Elementarzelle zu finden. Bei den zwischen Mg<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> und Mg<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> liegenden Verbindungen wurden derartige Reflexe jedoch nicht beobachtet, so daß kein direkter Hinweis auf die Zellgröße vorhanden war. Jedoch wurde versucht, allein aus den starken Reflexen die Elementarzelle zu gewinnen, wobei analoge Reflexe ähnliche Regelmäßigkeiten

<sup>4</sup> H. KASPER, Neuartige Phasen mit wurtzitanalogen Strukturen im System ZnO—In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Z. anorg. allg. Chem. **349** (1967) 113—123.

in bezug auf die Indizierung erwarten ließen, wie sie sich bei den Verbindungen  $Zn_kIn_2O_{k+3}$  gezeigt hatten. Dementsprechend wurde von der Hypothese ausgegangen, daß der Übergang  $Mg_4Sb_2O_9 \rightarrow Mg_7Sb_2O_{12}$  durch Vergrößern der Elementarzelle des Ilmenitgitters in der  $c$ -Richtung um Einheiten des  $Mg_7Sb_2O_{12}$  entsprechend der Formel  $2Mg_4Sb_2O_9 + kMg_7Sb_2O_{12} = Mg_{8+7k}Sb_{2(k+2)}O_{6(2k+3)}$  verläuft (vgl. analog  $In_2O_3 + kZnO = Zn_kIn_2O_{k+3}$ ).

Wie aus der Tab. 2 zu erkennen ist, konnten die Debyeogramme unter dieser Annahme indiziert werden. Demzufolge hat  $Mg_4Sb_2O_9$  ( $c = 14,23 \text{ \AA}$ ) keine vollbesetzten Mg-Schichten im Gegensatz zu den Mg-reicheren Phasen:  $Mg_{15}Sb_6O_{30} = 3Mg_5Sb_2O_{10}$  ( $c = 23,8 \text{ \AA}$ ) auf vier Sb-haltige Schichten eine vollbesetzte Mg-Schicht,  $Mg_{22}Sb_8O_{42}$  ( $c = 33,32 \text{ \AA}$ ) auf fünf Sb-haltige zwei vollständig besetzte Mg-Schichten,  $Mg_{29}Sb_{10}O_{54}$  ( $c = 42,94 \text{ \AA}$ ) auf sechs Sb-haltige Schichten drei

Tabelle 2.  $d$ -Werte, geschätzte Intensitäten und Indizes (hexagonal) aus Pulveraufnahmen (Co-Strahlung)

a) $Mg_4Sb_2O_9$											
$d$	I	h k l	$d$	I	h k l	$d$	I	h k l	$d$	I	h k l
3,67	50	0 0 3	1,87	15	1 0 7	1,34	35	1 0 10	1,106	2	0 4 2
4,26	50	1 0 1	1,73	100	1 1 6	1,292	30	2 1 7	1,080	50	2 1 10
3,77	50	0 1 2	1,68	10	2 1 1	1,259	10	3 0 6	1,067	5	4 0 4
2,75	70	1 0 4	1,64	2	1 2 2	1,248	10	2 2 3	1,056	5	1 3 7
2,38	70	1 1 0	1,65	2	0 1 8	1,239	2	1 3 1	1,025	2	3 2 1
2,33	2	0 0 6	1,36	2	0 0 9	1,225	5	0 1 11	1,014	2	5 1 8
2,26	70	1 1 3	1,52	30	2 1 4	1,189	20	0 2 10	0,952	10	2 2 9
2,21	2	0 2 1	1,49	50	3 0 0	1,171	20	1 3 4	0,961	30	3 2 4
2,15	2	2 0 2	1,42	10	3 0 3	1,152	50	2 2 6	0,976	50	4 1 0
1,88	60	0 2 4				1,117	2	4 0 1	0,9719	5	0 2 13

b) $Mg_{11}Sb_4O_{21}$											
$d$	I	h k l	$d$	I	h k l	$d$	I	h k l	$d$	I	h k l
3,77	50	0 0 7	1,80	5	1 0 17	1,297	10	2 2 0	1,139	25	2 2 14
4,17	40	1 0 3	1,75	70	4 1 14	1,283	10	2 1 17	1,118	1	4 0 3
3,96	40	1 0 4	1,68	5	2 1 5	1,268	10	3 0 14	1,113	1	4 0 4
2,97	50	1 0 10	1,66	5	2 1 4	1,268	10	3 0 14	1,080	5	3 0 21
2,59	50	1 1 0	1,59	2	0 0 21	1,251	10	2 1 18	1,081	1	2 1 28
2,52	5	1 0 11	1,56	2	1 0 20	1,239	5	3 1 3	1,075	25	2 2 27
2,38	2	0 0 14	1,51	30	2 1 10	1,239	5	3 1 3	1,065	2	4 0 10
2,28	50	1 1 7	1,50	30	3 0 0	1,232	5	3 1 4	1,052	2	5 1 17
2,20	5	2 0 3	1,47	5	2 0 17	1,189	5	0 0 28	1,027	2	1 0 28
2,17	5	2 0 5	1,43	10	3 0 7	1,181	15	2 0 24	1,016	2	1 0 31
2,05	1	1 1 10	1,35	20	1 1 21	1,167	15	3 1 10	1,027	2	3 2 3
1,86	50	2 0 10	1,35	20	1 0 24	1,135	1	3 1 11	1,024	2	3 2 4

c) $Mg_{29}Sb_{10}O_{54}$											
$d$	I	h k l	$d$	I	h k l	$d$	I	h k l	$d$	I	h k l
3,73	50	0 0 9	1,86	50	2 0 13	1,43	10	3 0 9	1,166	15	3 1 13
4,47	2	1 0 1	1,81	2	2 0 15	1,36	20	1 1 27	1,156	2	3 1 14
3,15	50	1 0 4	1,74	2	1 0 22	1,32	20	1 0 31	1,141	20	2 2 18
3,09	50	1 0 5	1,76	60	1 1 18	1,298	15	2 0 27	1,114	2	4 0 5
2,66	50	1 0 15	1,68	10	2 1 4	1,282	10	2 1 22	1,092	2	3 0 27
2,60	50	1 1 0	1,67	10	2 1 5	1,269	10	3 0 18	1,074	20	2 1 31
2,54	10	1 0 14	1,59	2	0 0 27	1,253	10	2 2 9	1,064	2	4 0 13
2,39	2	0 0 18	1,51	30	2 1 13	1,239	5	3 1 4	1,051	2	3 1 22
2,28	50	1 1 9	1,50	30	3 0 0	1,233	5	3 1 5	1,043	2	1 0 40
2,20	5	2 0 4	1,49	2	2 1 14	1,195	2	2 2 14	1,027	2	3 2 4
2,17	5	2 0 5	1,47	2	2 0 22	1,180	15	2 0 31	1,006	5	2 2 27

d) $Mg_7Sb_2O_{12}$											
$d$	I	h k l	$d$	I	h k l	$d$	I	h k l	$d$	I	h k l
3,80	10	0 0 2	2,10	3	1 0 4	1,46	3	2 0 5	1,168	4	2 0 7
3,50	8	1 0 0	2,05	5	2 0 2	1,45	4	3 0 2	1,161	8	3 1 3
3,07	80	1 0 1	1,84	20	2 0 3	1,39	2	2 1 4	1,140	10	2 2 4
3,28	4	1 0 2	1,76	40	1 1 4	1,36	14	3 0 3	1,116	5	4 0 1
2,60	100	1 0 3	1,70	2	2 1 0	1,297	8	2 0 6	1,092	6	3 0 6
2,40	3	0 0 4	1,64	12	2 1 1	1,270	8	3 0 4	1,066	10	2 1 7
2,28	20	1 1 2	1,60	5	2 1 2	1,252	4	2 2 2	1,060	5	4 0 3
2,25	2	2 0 0	1,60	5	2 1 2	1,236	8	3 1 1	1,043	2	3 1 5
2,19	8	2 0 1	1,50	60	2 1 3	1,206	1	1 1 7	1,036	2	1 0 9
						1,199	2	2 2 3	1,025	6	3 2 1

vollständig mit Mg<sup>2+</sup> besetzte Schichten, und beim Mg<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> ist dann pro Sb<sup>5+</sup>-Schicht je eine vollbesetzte Mg<sup>2+</sup>-Schicht vorhanden. Der Mechanismus des Überganges (I) → (II) kann durch folgende Modellvorstellung beschrieben werden: 1. Durch Verdampfen von Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> werden die sowohl Mg<sup>2+</sup> als auch Sb<sup>5+</sup> enthaltenden Schichten (A) sukzessive von Sb<sup>5+</sup> befreit. 2. Gleichzeitig erfolgt eine Neuordnung der Kationen, indem zwischen den Schichten (A) ein Austausch von Mg<sup>2+</sup> gegen Sb<sup>5+</sup> stattfindet, derart, daß die Mg<sup>2+</sup>-Konzentration in den meisten Sb<sup>5+</sup>-haltigen Schichten *abnimmt*. 3. Auf Grund der Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Verdampfung nach 1. nimmt die Zahl der Sb<sup>5+</sup>-Schichten (A) ab und infolge des Austausches von Mg<sup>2+</sup> gegen Sb<sup>5+</sup> nach 2. wird ein Teil derselben durch vollständig besetzte Mg<sup>2+</sup>-Schichten ersetzt. Im Endeffekt werden nur Sb<sup>5+</sup> und ausschließlich Mg<sup>2+</sup> enthaltende Schichten in der für (II) angegebenen Folge entstehen.

Gemäß diesem Schema lassen sich die Verhältnisse, wie die Indizierung der Debyeogramme zeigt, erklären. Zu fragen bleibt aber, weshalb man z. B. bei den Verbindungen Zn<sub>k</sub>In<sub>2</sub>O<sub>k+3</sub> ausgeprägte Überstrukturreflexe findet, die hier im Debyeogramm nicht auftreten. Je nach der Fehlordnung<sup>5</sup> kann man in diesem Zusammenhang röntgenographisch drei Grenzfälle betrachten:

1. Überstrukturreflexe sind zu finden;  $k$  ist dann praktisch eine *natürliche* Zahl.
2. Überstrukturreflexe treten *nicht* auf, aber bei hinreichend großer Zunahme von  $k$  verschieben sich die Röntgenreflexe nicht mehr, sondern es treten diejenigen einer weiteren Phase auf. Hier wird  $k$  nur positive *reelle* Zahlen annehmen, die in kleinen Bereichen um die in Frage kommenden natürlichen Zahlen liegen.
3. Wie bei 2. sind *keine* Überstrukturreflexe vorhanden, aber die Röntgenreflexe verschieben sich stetig mit der Änderung der Zusammensetzung, d. h.  $k$  ist nicht mehr auf definierte Bereiche um natürliche Zahlen beschränkt wie bei 2., sondern kann *stetig reelle* Zahlenwerte annehmen.

Da die Fehlordnung von den Darstellungsbedingungen abhängt, ist der auftretende Grenzfall durch die Angabe einer bestimmten Stöchiometrie noch nicht festgelegt. Allgemein kann man

<sup>5</sup> Zur röntgenographischen Untersuchung von Fehlordnungen vgl. H. JAGODZNSKI, Diffuse disorder scattering by crystals; in *Advanced methods of crystallography*, Herausgeber G. N. RAMACHANDRAN, London und New York, 1964.

sagen, daß mit Annäherung an die Stöchiometrie der Konvergenzverbindung ( $k \rightarrow \infty$ ) ein Übergang  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$  stattfinden wird. Unter den von mir benutzten Darstellungsbedingungen fielen die Phasen  $Zn_kIn_2O_{k+3}$  mit kleinem  $k$  in den Bereich 1., während bereits für kleines  $k$  die Phasen  $Mg_{8+7k}Sb_{2(2+k)}O_{6(3+2k)}$  im Bereich von 2. lagen. Dementsprechend muß man bei den Magnesiumantimonaten und den höheren Zinkindaten ( $k > 11$ ) annehmen, daß bei größer werdendem  $k$  im  $Mg_7Sb_2O_{12}$  bzw.  $ZnO$  die Folge der Kationenschichten nicht mehr regelmäßig genug ist, um zu Überstrukturinterferenzen zu führen. Das Auftreten von Überstrukturreflexen bei den Zinkindaten  $Zn_kIn_2O_{k+3}$  ( $k < 11$ ) wird damit zusammenhängen, daß sich die Gitter in Abhängigkeit von  $k$  stärker unterscheiden und die Gitterkonstante  $a$  erheblich von  $k$  abhängt im Vergleich zu den Magnesiumantimonaten.

### 3. Weitere Phasen im System $MgO-Sb_2O_5$

Außer den genannten Phasen  $Mg_{8+7k}Sb_{2(k+2)}O_{6(2k+3)}$  treten im System  $MgO-Sb_2O_5$  bei Temperaturen oberhalb  $1450^\circ C$  noch zahlreiche weitere Phasen auf, die durch Verdampfen unterschiedlicher Mengen von  $Sb_2O_5$  und vielleicht auch  $O_2$  entstehen. Bei der Darstellung der Verbindungen  $Mg_{8+7k}Sb_{2(k+2)}O_{6(2k+3)}$  wurde beobachtet, daß die Preßkörper nach der Sinterung oft voluminöser sind als vorher, während in der Regel das Umgekehrte der Fall ist. Viele Sinterkörper zerrieselten beim Abschrecken oder Abkühlen an der Luft, was auf eine Modifikationsumwandlung hindeutet. In diesen Fällen wurden Debyeogramme erhalten, die von denjenigen der Phasen  $Mg_{8+7k}Sb_{2(k+2)}O_{6(2k+3)}$  verschieden waren. In einem Fall konnte das Debyeogramm teilweise gedeutet werden: Ein Sinterkörper der Zusammensetzung  $15MgO \cdot Sb_2O_5$  wurde eine halbe Stunde auf  $1560^\circ C$  erhitzt. Das Debyeogramm ergab neben den Reflexen von  $MgO$  diejenigen eines *Spinells* ( $Mg_7Sb_2O_{12}?$ ), obwohl im System  $MgO-Sb_2O_5$  bisher nie eine stabile Spinellphase gefunden wurde. Möglicherweise ist bei der hohen Temperatur und dem verhältnismäßig geringen  $Sb^{5+}$ -Gehalt der Probe die Ausbildung von  $Sb^{5+}$ -Schichten, wie sie in den Phasen  $Mg_{8+7k}Sb_{2(k+2)}O_{6(2k+3)}$  vorliegen, nicht begünstigt.

### 4. Austausch von $Mg^{2+}$ durch andere Kationen im $Mg_7Sb_2O_{12}$ (II)

Das dem  $Mg^{2+}$  in mancher Beziehung ähnliche  $Zn^{2+}$  gibt wohl eine Verbindung  $Zn_7Sb_2O_{12}$ , die jedoch infolge der Bevorzugung von Tetraederlücken durch  $Zn^{2+}$  *Spinellstruktur* besitzt. Auch die analoge

Kobaltverbindung hat Spinellstruktur:  $[M_3^{II}]^4[M_4^{II}Sb_2]^6O_{12}$ ,  $M^{II} = Zn$  oder  $Co$ . Infolge der strukturellen Verschiedenheit dieser Spinellphasen einerseits und des Magnesiumantimonats  $Mg_7Sb_2O_{12}$  (II) andererseits war eine weitgehende Substitution des  $Mg^{2+}$  in (II) durch  $Zn^{2+}$  oder  $Co^{2+}$  nicht zu erwarten. Immerhin gelang es, ein  $Mg^{2+}$  durch  $Zn^{2+}$  auszutauschen:  $ZnMg_6Sb_2O_{12}$ . Dagegen konnten nur geringe Mengen  $Co^{2+}$  an Stelle von  $Mg^{2+}$  eingebaut werden:  $Co_{0,1}Mg_{6,9}Sb_2O_{12}$ . Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten von  $Mg^{2+}$  einerseits und  $Zn^{2+}$  und  $Co^{2+}$  andererseits ist in der Bevorzugung der *tetraedrischen* Koordination von  $Zn^{2+}$  und  $Co^{2+}$  zu suchen.  $Ni^{2+}$  konnte ebenso wie  $Co^{2+}$  nur in geringen Mengen in (II) isomorph eingebaut werden ( $Ni_{0,1}Mg_{6,9}Sb_2O_{12}$ ). Dies ist auch nicht anders zu erwarten, da im System  $NiO-Sb_2O_5$  nur die Trirutilphase  $NiSb_2O_6$  vorkommt. Es ist sehr bemerkenswert, daß hier die den Verbindungen (I) und (II) analogen Phasen  $Ni_4Sb_2O_9$  und  $Ni_7Sb_2O_{12}$  nicht auftreten, obwohl  $Ni^{2+}$  wie  $Mg^{2+}$  die oktaedrische Koordination, wie sie in (I) und (II) vorliegt, bevorzugt. Ausschlaggebend dürfte die Kristallfeldstabilisierungsenergie des  $[Ni^{2+}]^6$  sein, die im Koordinationsgitter von  $NiSb_2O_6$  bzw.  $NiO$  größer als im Schichtengitter der Strukturtypen (I) und (II) ist.

### 5. Die Lichtabsorption des $Ni^{2+}$ nach isomorphem Einbau in Magnesiumantimonate (V)

Die Farbkurve von  $Ni_{0,1}Mg_{6,9}Sb_2O_{12}$  zeigt die für *oktaedrisch* koordiniertes  $Ni^{2+}$  charakteristischen Absorptionsbanden (Fig. 2). Daraus

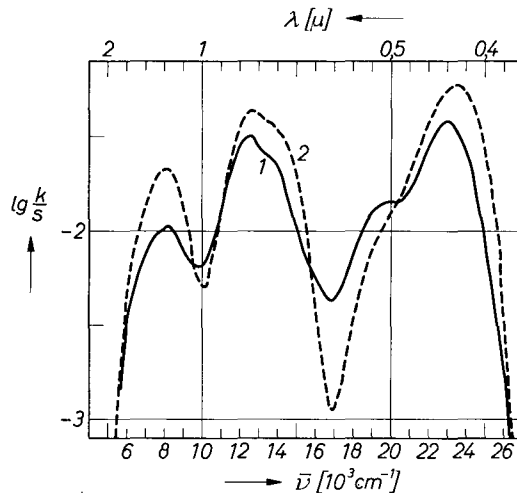


Fig. 2. Die Lichtabsorption des  $Ni^{2+}$ , 1:  $Ni_{0,1}Mg_{6,9}Sb_2O_{12}$ , 2:  $Ni_{0,1}Mg_{3,9}Sb_2O_{12}$

Tabelle 3. Die Lichtabsorption des  $\text{Ni}^{2+}$ , Lage der Banden in  $\text{cm}^{-1}$ 

Phase	$\bar{\nu}_1: {}^3\text{T}_2({}^3\text{F})$	$\bar{\nu}_2: {}^3\text{T}_1({}^3\text{F})$	${}^1\text{E}({}^1\text{D})$	${}^1\text{T}_2({}^1\text{D})$	$\bar{\nu}_3: {}^3\text{T}_1({}^3\text{P})$	$B$
$\text{Ni}_{0,1}\text{Mg}_{3,9}\text{Sb}_2\text{O}_9$	8000	12500	(14000)	(19000)	23500	850
$\text{Ni}_{0,1}\text{Mg}_{6,9}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$	8000	12500	(14000)	(19000)	23000	820

Daten in Klammern beziehen sich auf Banden, die nur als Schulter ausgeprägt sind.

kann geschlossen werden, daß im  $\text{Mg}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  *oktaedrisch* koordiniertes  $\text{Mg}^{2+}$  vorhanden ist. Der Kristallfeldparameter  $\Delta$  ergibt sich aus der Lage der ersten Hauptabsorptionsbande  ${}^3\text{A}_2({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_2({}^3\text{F})$  zu  $8000 \text{ cm}^{-1}$ . Aus der Farbkurve der *Ilmenitphase*  $\text{Ni}_{0,1}\text{Mg}_{3,9}\text{Sb}_2\text{O}_9$  ergibt sich der gleiche Feldparameter  $\Delta$  jedoch ein größerer Racahparameter  $B$  (vgl. Tab. 3) Man kann hieraus schließen, daß die für den  $\Delta$ -Wert maßgebende Geometrie der  $\text{NiO}_6$ -Oktaeder in beiden Phasen sehr ähnlich ist.

### 6. Die Lichtabsorption des $\text{Co}^{2+}$

Auch die Farbkurve des  $\text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{6,9}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  (Fig. 3) zeigt nur die Banden des *oktaedrisch* koordinierten  $\text{Co}^{2+}$ . Daraus folgt, daß im  $\text{Mg}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  nur  $[\text{Mg}^{2+}]^6$  vorhanden ist, da in allen bekannten Fällen

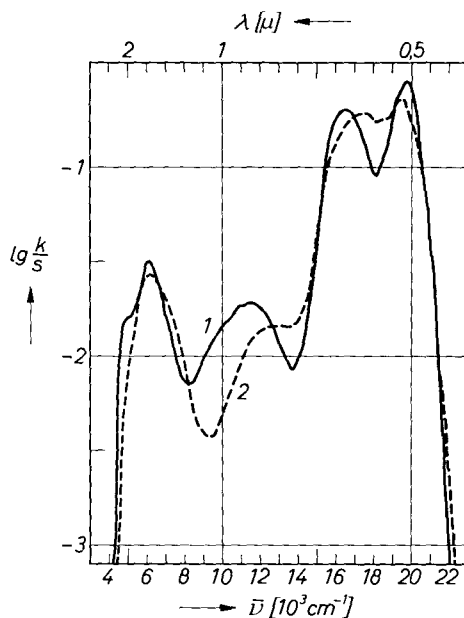


Fig. 3. Die Lichtabsorption des  $\text{Co}^{2+}$ , 1:  $\text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{6,9}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ , 2:  $\text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{3,9}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$

von Mg-Verbindungen mit [Mg<sup>2+</sup>]<sup>6</sup> und [Mg<sup>2+</sup>]<sup>4</sup> eine partielle Substitution des Mg<sup>2+</sup> stets zum Einbau von Co<sup>2+</sup> in *Tetraederlücken* führt, was in der charakteristischen Farbkurve zum Ausdruck kommt. Aus der Differenz der Wellenzahlen der Banden  $\bar{\nu}_1$ : [<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>F) → <sup>4</sup>T<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F)] und  $\bar{\nu}_2$ : [<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>F) → <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F)] ergibt sich der Kristallfeldparameter  $\Delta$  des [Co<sup>2+</sup>]<sup>6</sup> zu 5300 cm<sup>-1</sup>. Mit diesem Wert von  $\Delta$  berechnet sich die Lage der ersten Bande des [Co<sup>2+</sup>]<sup>6</sup> etwa um 1500 cm<sup>-1</sup> (Tab. 4, Spalte St.<sup>6</sup>) kleiner als experimentell gefunden wurde.

Tabelle 4. Die Lichtabsorption des Co<sup>2+</sup>, Lage der Banden in cm<sup>-1</sup>

Phase	$\bar{\nu}_1$ : <sup>4</sup> T <sub>2g</sub> ( <sup>4</sup> F)	$\bar{\nu}_2$ : <sup>4</sup> A <sub>2g</sub> ( <sup>4</sup> F)	$\bar{\nu}_3$ : <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> ( <sup>4</sup> F)	<sup>2</sup> T <sub>1</sub>	$\Delta$	B	St.
Co <sub>0,1</sub> Mg <sub>3,9</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	6 200	(12 000)	17 400	19 500	(5 800)	(800)	(1 200)
Co <sub>0,1</sub> Mg <sub>6,9</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	6 000	11 300	16 400	19 750	5 300	740	1 500

Besonders bemerkenswert sowohl bei den Ilmenit- als auch den Mg<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>-Phasen ist, daß der Kristallfeldparameter  $\Delta$  des Co<sup>2+</sup> viel *kleiner* als der des Ni<sup>2+</sup> ist. Während z. B. im Ni<sub>0,1</sub>Mg<sub>0,9</sub>TiO<sub>3</sub> ( $\Delta = 7 300$  cm<sup>-1</sup>) das Kristallfeld am Ort des Ni<sup>2+</sup> um 700 cm<sup>-1</sup> schwächer ist als in Ni<sub>0,1</sub>Mg<sub>6,9</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>, findet man demgegenüber, daß es im Co<sub>0,1</sub>Mg<sub>0,9</sub>TiO<sub>3</sub><sup>7</sup> am Ort des Co<sup>2+</sup> um 1750 cm<sup>-1</sup> stärker ist als im Co<sub>0,1</sub>Mg<sub>6,9</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>. Es ist möglich, daß dies mit der Besetzung kristallographisch unterschiedlicher Lücken durch Ni<sup>2+</sup> und Co<sup>2+</sup> zusammenhängt.

Außer der geringen Größe von  $\Delta$  [Co<sup>2+</sup>]<sup>6</sup> fällt hier noch besonders die hohe Intensität des spinverbotenen Überganges <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>F) → <sup>2</sup>T<sub>1</sub> bei 19 500 cm<sup>-1</sup> auf (Fig. 3). Bei anderen [Co<sup>2+</sup>]<sup>6</sup> enthaltenden Phasen, wie Co<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub><sup>7</sup>, CoNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>6</sup> oder CoTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> findet man diese Bande nur als Schulter oder kleines Nebenmaximum, nicht aber als freistehendes Maximum vergleichbar mit Bande  $\bar{\nu}_3$ .

Man könnte die Frage stellen, ob die Bande  $\nu_3$  bei ~ 17 000 cm<sup>-1</sup> nicht auch einem *spinverbotenen* Übergang zu den bei dieser Wellenzahl liegenden Termen <sup>2</sup>T<sub>1</sub> und <sup>2</sup>T<sub>2</sub> zuzuordnen ist. Dazu kann gesagt werden, daß ein Teil der Absorptionsintensität bei dieser Wellenzahl

<sup>6</sup> H. KASPER, Die Lichtabsorption des Ni<sup>2+</sup> und Co<sup>2+</sup> in Phasen mit Niobit-, Rutil- und Trirutilstruktur und über ein neues Tantalat mit Niobitstruktur. Monatsh. Chem. **98** (1967) 2104—2126.

<sup>7</sup> O. SCHMITZ-DU MONT und D. GRIMM, Farbe und Konstitution bei anorganischen Feststoffen, 12. Mitt.: Die Lichtabsorption des zweiwertigen Kobalts in oxidischen Koordinationsgittern vom Ilmenittyp. Monatsh. Chem. **96** (1965) 922—931.

