Verteilung und Valenz der Kationen in Spinellsystemen mit Eisen und Vanadium, I Röntgenographische und Mößbauer-spektroskopische Untersuchung des Spinellsystems ZnV_2O_4 – ZnFe_2O_4

Distribution and Valence of the Cations in Spinel Systems with Iron and Vanadium, I
X-ray Investigation and Mössbauer Spectra of the Spinel System ZnV_2O_4 – ZnFe_2O_4

Erwin Riedel*, Till Dützmänn und Norbert Pfeil

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Z. Naturforsch. **35b**, 1257–1260 (1980); eingegangen am 2. Juni 1980

Zinc-Iron-Vanadium Spinels, Mössbauer Spectroscopy, Valence Distribution

The spinel system $\text{Zn}[\text{Fe}_x\text{V}_{2-x}]\text{O}_4$ has been prepared by heating mixtures of ZnV_2O_4 and ZnFe_2O_4 at 1000 °C. The lattice constants increase linearly with x by 3.6 pm, the oxygen parameters are constant with a mean value $u = 0.384_8$. The parameters of room temperature Mössbauer spectra show that in the whole series V(III) and Fe(III) are present.

1. Einleitung

Die Mischkristallreihe aus dem normalen Spinell $\text{Fe}^{2+}[\text{V}^{3+}]\text{O}_4$ und dem inversen Spinell $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ wurde bereits mehrfach untersucht [1–12]. Die Ionenladungen und die Kationenverteilungen in dieser Mischkristallreihe $\text{Fe}[\text{Fe}_x\text{V}_{2-x}]\text{O}_4$ sind durch die Lage der beiden elektronischen Gleichgewichte

bestimmt. Während über Fe_3O_4 in der Literatur einheitliche Auffassungen bestehen, wurden für die Mischkristalle unterschiedliche Verteilungen diskutiert. Beispielsweise wurden zur Erklärung der Eigenschaften von Fe_2VO_4 sämtliche nach den Gleichgewichten mögliche Verteilungen herangezogen:

mit $\lambda = 0$ (normal) [8], $\lambda = 1$ (invers) [9–11] oder $0 < \lambda < 1$ (teilweise invers) [6, 7, 12].

Zur Klärung der Gleichgewichtslage in Spinellsystemen, die Eisen und Vanadium enthalten, wurden übersichtliche Modellsysteme hergestellt und untersucht, über die das folgende Schema einen Überblick gibt.

Im I. Teil der Mitteilungsreihe wird über Untersuchungen der Valenzverteilung in der Mischkristallreihe $\text{Zn}[\text{V}_2]\text{O}_4$ – $\text{Zn}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$ mit der Mößbauer-Spektroskopie berichtet. Die Gitterkonstanten, Seebeck-Koeffizienten und IR-Spektren des Systems sind bereits gemessen worden [25]. Das Mößbauer-Spektrum von ZnFe_2O_4 wurde schon mehrfach gemessen und die Quadrupolaufspaltung berechnet [13, 14]. In früheren Untersuchungen [15, 16] konnte durch Messung des Seebeck-Koeffizienten am Spinell ZnFeVO_4 , in den Fe^{2+} -Ionen bzw. V^{4+} -Ionen eingebaut wurden, die Valenzverteilung $\text{Zn}[\text{Fe}^{3+}\text{V}^{3+}]\text{O}_4$ ermittelt werden. Für die Energie des Elektronenübergangs $\text{Fe}^{3+} + \text{V}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{V}^{4+}$ wurde 0,35 eV bestimmt.

2. Untersuchungsmethoden

Die Untersuchungsmethoden werden an dieser Stelle für die gesamte Mitteilungsreihe zusammenfassend beschrieben.

Die Röntgenuntersuchung erfolgte mit einer Guinier-deWolff-Kamera (CuK_α -Strahlung) und mit einem Philips-Diffraktometer (CrK_α -Strahlung). Als Eichsubstanz wurde Goldpulver benutzt. Als röntgenographisch phasenrein betrachtet werden Substanzen, bei denen die stärksten Fremdreﬂexe der Goniometeraufnahmen weniger als 0,5% der Intensität des stärksten Spinellreflexes besitzen. Die Gitterkonstante wurde aus Diffraktometermessun-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. Riedel.
0340–5087/80/1000–1257/\$ 01.00/0

gen unter Verwendung des Nelson-Riley-Extrapolationsverfahrens oder aus Guinieraufnahmen bestimmt. Die Anionenparameter und die Kationenverteilung wurden aus dem Minimum des Gütefaktors $R = [\sum |F_{\text{exp}}| - |F_{\text{ber}}|] / [\sum |F_{\text{ber}}|] \cdot 100 [\%]$ ermittelt.

IR-Spektren wurden bei Raumtemperatur von 200 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} mit einem IR 325 von Perkin-Elmer aufgenommen.

Die ^{57}Fe -Mößbauer-Spektren wurden mit einem Spektrometer AME-30 Comp. (Elsint) in Transmission aufgenommen. Die Geschwindigkeit (symmetrische Dreiecksform) der Quelle, ^{57}Co in Rh oder in Pd, wurde durch simultane Messung der Absolutgeschwindigkeit mit einem Laser-Interferometer LI-1 (Elsint) oder eines Eisenspektrums geeicht. Probenspektrum und Eichspektrum wurden jeweils in 500 Kanälen gespeichert. Als Detektor wurde ein NaI(Tl)-Szintillationszähler (Harshaw) benutzt; der Fe-Gehalt des Be-Eingangsfensters wurde beim Fitten des Spektrums berücksichtigt. Für Hochtemperaturspektren stand ein evakuierbarer Ofen MF-2A (Elsint) und ein Regelgerät TC-4B (Ricor) zur Verfügung. Der Druck in der Heizkammer betrug 10^{-8} bar bis 10^{-9} bar, die Temperaturkonstanz $\pm 0,02$ K. Bei Raumtemperatur wurden zylindrische Plexiglasprobenträger (Innendurchmesser 25 mm), für Hochtemperaturmessungen Bornitridprobenträger benutzt. Der Eisengehalt der Absorber betrug maximal 10 mg/cm^2 . Die Auswertung des Spektrums erfolgte mit einem least-squares-fit-Programm unter Annahme von Lorentz-Funktionen und gleicher Intensität und Halbwertsbreite der Dublett Komponenten. Als Gütekriterium des Fits wird die Größe $\chi^2 = \sum_{i=1}^{500} (Y_{\text{exp}} - Y_{\text{ber}})^2 / Y_{\text{exp}}$ berechnet. Der statistische Fehler der Isomerieverschiebung gut aufgelöster Linien beträgt weniger als $\pm 0,001$ mm/s. Alle Isomerieverschiebungen werden relativ zu Eisen angegeben [17]. Bei den abgebildeten Spektren sind die Meßwerte als Striche mit der Länge der doppelten Standardabweichung, die berechneten Absorptionslinien gepunktet und ihre Summation durchgezogen dargestellt.

Die integrale Thermospannung E wurde an unkontaktierten Sinterkörpern zwischen 20 °C und 80 °C mit einem Keithley-Voltmeter (616 Digital Elektrometer) gemessen. Der Seebeck-Koeffizient wurde aus der Steigung der Funktion $E = f(t)$ bestimmt.

Das Reduktionsvermögen und der Vanadiumgehalt wurden durch Titration mit KMnO_4 - bzw. FeSO_4 -Lösung kontrolliert [18].

3. Präparation

Die Substanzen der Reihe $\text{ZnFe}_x\text{V}_{2-x}\text{O}_4$ wurden aus Mischungen der Spinelle ZnV_2O_4 und ZnFe_2O_4 bei 1000 °C unter Ölpumpenvakuum hergestellt. ZnV_2O_4 wurde aus ZnO und V_2O_3 bei 900 °C unter Ölpumpenvakuum, ZnFe_2O_4 aus ZnO und Fe_2O_3 bei 1000 °C an Luft präpariert. Die Reaktionszeiten betrugen zwei bis dreimal ein bis drei Tage. ZnV_2O_4 wurde zusätzlich bei 900 °C unter einer CO_2 - CO -Atmosphäre bei Sauerstoffdrücken zwischen 10^{-15} bar und 10^{-11} bar gesintert. Bei Sauerstoffpartialdrücken von 10^{-12} bar bis 10^{-13} bar entstehen Produkte, deren Guinieraufnahmen nur noch Spinellreflexe zeigen und deren Seebeck-Koeffizienten Maximalwerte von etwa 600 $\mu\text{V}/\text{K}$ erreichen.

4. Röntgenographische Untersuchung

Die Gitterkonstante der Spinellmischkristallreihe $\text{Zn}[\text{Fe}_x\text{V}_{2-x}]\text{O}_4$ nimmt bei Substitution von Vanadium durch Eisen linear um 3,6 pm zu (Tab. I).

Tab. I. Gitterkonstanten im Spinellsystem $\text{ZnFe}_x\text{V}_{2-x}\text{O}_4$.

x	a [pm]	x	a [pm]	x	a [pm]
0,0	840,8	0,2	841,5	1,8	843,9
	841,3	0,3	842,0	2,0	844,4
0,025	840,8		841,4		844,5
	841,0	0,5	841,7	[24]	841,0
0,05	841,0	0,75	842,3	[13]	841,6
0,075	841,1	0,8	842,0	[14]	843,0
0,1	841,0	1,0	842,5	[25]	843,6
	841,1	1,2	842,9	[26]	844,11
	841,2	1,4	843,0	[27]	844,6
0,15	841,2	1,6	843,4		

Bemerkenswert ist, daß die in der Literatur angegebenen Gitterkonstanten von ZnFe_2O_4 wesentlich stärker differieren als der methodische Fehler erwarten läßt. Der Sauerstoffparameter ist annähernd konstant; der Mittelwert beträgt $u = 0,3848 \pm 0,0005$. Mit den Beziehungen

$$\begin{aligned} (\text{Me-O})_{\text{T}} &= a/\sqrt{3} (1/8 + \delta) \\ (\text{Me-O})_{\text{O}} &= a (1/16 - \delta/2 + 3 \delta^2)^{0,5} \\ u &= 0,375 + \delta \end{aligned}$$

und dem Radius $r^{\text{IV}}\text{O}^{2-} = 138$ pm [19] wurden die in Tab. II angegebenen Ionenradien berechnet. Die

Differenzen zu den Radien von Shannon und Pre-witt [19], sowie zu den aus den Spinellsystemen $\text{Zn}^{2+}[\text{Me}_2^{3+}]\text{O}_4$ [20] und $\text{Me}^{2+}[\text{V}_2^{3+}]\text{O}_4$ [21] berechneten Radien, sind kleiner als 1 pm.

Tab. II. Ionenradien von Zn^{2+} , V^{3+} und Fe^{3+} (in pm).

	Radien aus dem System $\text{Zn}[\text{Fe}_x\text{V}_{2-x}]\text{O}_4$	Radien nach Shannon [19]	Radien aus den Systemen $\text{Zn}^{2+}[\text{Me}_2^{3+}]\text{O}_4$ [20] und $\text{Me}^{2+}[\text{V}_2^{3+}]\text{O}_4$ [21]
IV Zn^{2+}	$58,7 \pm 0,3$	60	58,7
VI V^{3+}	$64,3 \pm 0,3$	64,0	64,4
VI Fe^{3+}	$65,2 \pm 0,5$	64,5	—

5. Mößbauer-Spektren

Obwohl im System $\text{Zn}[\text{Fe}_x\text{V}_{2-x}]\text{O}_4$ alle Eisenionen oktaedrisch koordiniert sind, bestehen die Raumtemperatur-Mößbauer-Spektren (Abb. 1, Tab. III) nur im Bereich $x \lesssim 0,3$ aus einem einzigen Dublett. Bei größeren x -Werten sind wegen der Asymmetrie der Gesamtaborption zwei Dubletts mit nahezu identischer Isomerieverschiebung, aber unterschiedlicher Quadrupolaufspaltung, zur Beschreibung erforderlich. Die Asymmetrie kann durch die Anisotropie des Debye-Waller-Faktors verursacht sein [22]. Die mittlere Isomerieverschiebung nimmt linear von $\bar{\delta} = 0,39_9$ mm/s ($x = 0,025$) auf $\bar{\delta} = 0,34_3$ mm/s ($x = 2$) ab, die mittlere Quadrupolaufspaltung nimmt von $\bar{\Delta} = 0,11$ mm/s ($x = 0,025$)

Tab. III. Mößbauer-Parameter im Spinellsystem $\text{Zn}[\text{Fe}_x\text{V}_{2-x}]\text{O}_4$.

x	FA	δ [mm/s] $\bar{\delta}$ [mm/s]	Δ [mm/s] $\bar{\Delta}$ [mm/s]	Γ [mm/s]	χ^2
0,025	1	0,39 ₉	0,11	0,20	546
0,2	1	0,39 ₈	0,13	0,23	476
0,3	1	0,21 ₆	0,14	0,24	493
0,75	1	0,20 ₈	0,19	0,26	838
1,0	0,91 0,09	0,38 ₀ 0,34 ₅	0,21 0,29	0,27 0,19	463
		0,37 ₇	0,21		
1,2	0,43 0,52 0,05	0,38 ₉ 0,35 ₇ 0,75	0,21 0,26 0,17	0,25 0,26 0,45	485
		0,39 ₀	0,23		
1,4	0,29 0,60 0,11	0,38 ₂ 0,37 ₂ 0,68	0,15 0,32 0,15	0,26 0,27 0,43	548
		0,40 ₈	0,25		
1,6	0,51 0,43 0,06	0,37 ₀ 0,35 ₇ 0,73	0,23 0,29 0,19	0,29 0,24 0,42	524
		0,39 ₀	0,25		
1,8	0,51 0,49	0,35 ₁ 0,35 ₆	0,40 0,28	0,28 0,25	456
		0,35 ₃	0,34		
2,0	0,55 0,45	0,34 ₄ 0,34 ₂ 0,34 ₃	0,47 0,32 0,40	0,28 0,23	573

Abb. 1. Mößbauer-Spektren des Systems $\text{Zn}[\text{Fe}_x\text{V}_{2-x}]\text{O}_4$.

Abb. 2. Mittlere Isomerieverschiebungen und mittlere Quadrupolaufspaltungen im System $\text{Zn}[\text{Fe}_x\text{V}_{2-x}]\text{O}_4$.

auf $\bar{\Delta} = 0,40 \text{ mm/s}$ ($x = 2$) stetig zu (Abb. 2). Die Mößbauer-Parameter zeigen, daß in der gesamten Mischkristallreihe Fe^{3+} - neben V^{3+} -Ionen vorliegen. Für oktaedrisch koordinierte Fe^{2+} -Ionen wäre ein

größerer Shift und eine größere Aufspaltung zu erwarten. Beispielsweise findet man beim $\text{Ge}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$ $\delta = 1,10 \text{ mm/s}$ und $\Delta = 2,85 \text{ mm/s}$ [23].

Die Spektren im Bereich $1,2 \leq x \leq 1,6$ zeigen zusätzlich schwache Absorptionen im Flankenbereich, die durch ein weiteres Dublett mit anomal großer Halbwertsbreite berücksichtigt wurden. Den Isomerieverschiebungen von $0,68 \text{ mm/s}$ bis $0,75 \text{ mm/s}$ entsprechen Eisenionen der mittleren Oxidationsstufe $+2,4$ bis $2,5$, wenn man eine lineare Änderung des Shifts mit der Oxidationsstufe voraussetzt. Als Ursache muß angenommen werden, daß Elektronenaustausch zwischen 2% – 3% Fe^{2+} -Ionen und Fe^{3+} -Ionen stattfindet. Die Entstehung von Fe(II) ist jedoch unklar.

Übereinstimmend ergeben Mößbauer-Spektren und die früher gemessenen Seebeck-Koeffizienten [15, 16], daß im Spinellsystem $\text{Zn}(\text{Fe}_x\text{V}_{2-x})\text{O}_4$ das Redoxgleichgewicht $\text{Fe}^{3+} + \text{V}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{V}^{4+}$ auf der Seite von Fe(III) und V(III) liegt.

- [1] M. P. Gupta und H. B. Mathur, *J. Phys. C* **8**, 370 (1975).
- [2] P. de V. du Plessis, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **4**, 2919 (1971).
- [3] M. Lensen, *Ann. Chimie* **4**, 891 (1959).
- [4] D. B. Rogers, R. J. Arnett, A. Wold und J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 347 (1963).
- [5] M. J. Rossiter, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 775 (1965).
- [6] E. Riedel, Dissertation, TU Berlin 1965.
- [7] B. N. Varskoi, A. N. Il'ina und N. V. Gogareva, *Russ. J. Phys. Chem.* **40**, 447 (1966).
- [8] S. K. Banerjee, W. O'Reilly, T. C. Gibb und N. N. Greenwood, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1323 (1967).
- [9] J.-C. Bernier und P. Poix, *Ann. Chim.* **2**, 81 (1967).
- [10] M. Wakihara, Y. Shumizu und T. Katsura, *J. Solid State Chem.* **3**, 478 (1971).
- [11] M. Abe, M. Kawachi und S. Nomura, *J. Solid State Chem.* **10**, 351 (1974).
- [12] J. D. Lee und D. Schroer, *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 739 (1976).
- [13] A. Hudson und H. J. Whitfield, *Md. Phys.* **12**, 165 (1967).
- [14] B. J. Evans, S. S. Hafner und H. P. Weber, *J. Chem. Phys.* **55**, 5282 (1971).
- [15] E. Riedel, G. Colsmann und B. Reuter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **72**, 880 (1968).
- [16] G. Colsmann, B. Reuter und E. Riedel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **401**, 41 (1973).
- [17] J. G. Stevens, V. E. Stevens und A. Hilger, *Mössbauer Effect Data Index*, London 1974.
- [18] B. Reuter, J. Jaskowsky und W. Laqua, *Z. Anal. Chem.* **214**, 185 (1965).
- [19] R. D. Shannon und C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. B* **25**, 306 (1969).
- [20] E. Riedel, Habilitationsschrift, TU Berlin 1970.
- [21] B. Reuter und E. Riedel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **369**, 306 (1969).
- [22] N. N. Greenwood und T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd., London 1971.
- [23] N. Pfeil, Dissertation, TU Berlin 1978.
- [24] C. M. Yagnik und H. B. Mathur, *Md. Phys.* **16**, 625 (1969).
- [25] G. Colsmann, Dissertation, TU Berlin 1970.
- [26] Ed. L. G. Berry; *Powder Diffraction File*, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, U.S.A. 1976.
- [27] W. Paterno, Diplomarbeit, TU Berlin 1974.