

Über ilmenitähnliche Phasen im System $\text{MgO}-\text{Sb}_2\text{O}_5$ und die Lichtabsorption von Ni^{2+} und 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 MgSb_2O_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 Co^{2+} and 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 MgSb_2O_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 Co^{2+} und 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* $\text{Ni}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{TiO}_3$ ^{1,2}, NiTiO_3 , $\text{Ni}_{0,01}\text{Cd}_{0,99}\text{TiO}_3$ ergab sich die Frage, wie sich die Lichtabsorption des Ni^{2+} und Co^{2+} beim Einbau in die eben-

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

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

falls im Ilmenitgitter kristallisierende Phase Mg₄Sb₂O₉ (I) verhalte. Mg₄Sb₂O₉ wurde von BLASSE³ bei 1200 °C dargestellt und läßt sich von der Ilmenitphase MgTiO₃ durch Austausch von $\frac{1}{3}$ Ti⁴⁺ gegen Mg²⁺ und von $\frac{2}{3}$ Ti⁴⁺ gegen Sb⁵⁺ 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 Mg₄Sb₂O₉¹ 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—Sb₂O₅ erneut zu untersuchen.

2. Versuchsergebnisse

a) System MgO—Sb₂O₅

Wie im folgenden beschrieben, kommen im System MgO—Sb₂O₅ außer der bekannten *Trirutilphase* MgSb₂O₆ und der *Ilmenitphase* Mg₄Sb₂O₉ zahlreiche weitere Phasen der allgemeinen Formel Mg_{8+7k}Sb_{2(k+2)}O_{6(2k+3)} vor.

b) Röntgenographische Untersuchung

Nachweis der Existenz der Phase Mg₇Sb₂O₁₂

Bei der Gewinnung von Mg₄Sb₂O₉ 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 Sb₂O₅ verflüchtigte. Deshalb wurde versucht, den Konvergenzpunkt der Reflexe zu finden, indem von Stöchiometrien mit kleinerem Sb₂O₅-Gehalt ausgegangen wurde. Es zeigte sich, daß die Reflexe der Phasen bei der Zusammensetzung Mg₇Sb₂O₁₂ (II) konvergieren. Die Reflexe von Mg₇Sb₂O₁₂ 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.

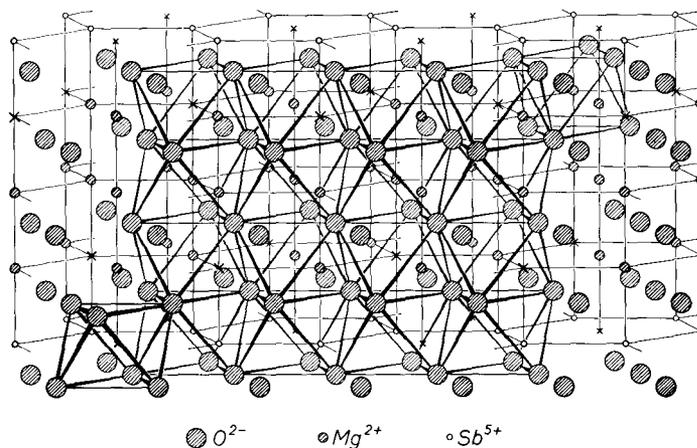
² H. KASPER, Dissertation, Bonn 1965, und unveröffentlicht.

³ G. BLASSE, On the structure of some compounds Li₃Me⁵⁺O₄ and some other mixed metal oxides containing lithium. Z. anorg. allg. Chem. **331** (1964) 44—50.

Tabelle 1. Gitterkonstanten von Phasen im System MgO—Sb₂O₅

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

Auf Grund der Verwandtschaft dieser Phase mit dem Mg₄Sb₂O₉ wird folgender Strukturvorschlag gemacht: Analog zum *Ilmenit* wird die Packung der O²⁻ eine *hexagonale* dichte Sauerstoffpackung sein, da die Gitterkonstante *a* mit derjenigen der Ilmenitphase Mg₄Sb₂O₉ (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 O²⁻-Schichten aufeinanderfolgen, so daß eine kubische dichte Packung nicht in Frage kommt. Die Elementarzelle enthält eine Formeleinheit Mg₇Sb₂O₁₂ und somit 12 Oktaederlücken, die mit Kationen besetzt werden können. Aus der spektralphotometrischen Untersuchung (siehe Abschnitt 3) ergibt sich, daß alle Mg²⁺ *oktaedrisch* koordiniert sind, und Sb⁵⁺ wird ebenfalls *sechszählig* koordiniert sein, da es in oxidischen Phasen normalerweise oktaedrische Koordination besitzt. Es stehen also 7 Mg²⁺ und 2 Sb⁵⁺ 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 Mg₇Sb₂O₁₂-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 (CdSb₂O₆, NaSbO₃) ist bekannt, daß sich vorzugsweise zu zwei Dritteln ausschließlich mit Sb⁵⁺ besetzte Schichten bilden. Nimmt man dies hier ebenfalls an, so kann man die Schichtenfolge des Mg₇Sb₂O₁₂ folgendermaßen vom MgTiO₃ ableiten: Man ersetzt jede zweite Ti⁴⁺-Schicht durch Sb⁵⁺ und die restlichen zu zwei Dritteln besetzten Ti⁴⁺-Schichten durch vollbesetzte Mg²⁺-Schichten. Gemäß der kleineren Gitterkonstanten *c* wird beim Mg₇Sb₂O₁₂ 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 Mg₇Sb₂O₁₂ ein ilmenitähnliches Gitter, bei dem jedoch verschiedene kristallographische Gitterpositionen des Mg²⁺ vorhanden sind. Dieser Strukturvorschlag macht es auch verständlich, daß sich die Ilmenitphase (I) mit gemischten Kationenschichten (Mg²⁺, Sb⁵⁺) relativ leicht beim Erhitzen durch Verdampfen von Sb₂O₅ in die Phase (II) umwandelt, in der die Kationenschichten entweder nur Mg²⁺ oder Sb⁵⁺ enthalten. Wie bereits erwähnt, findet man keinen direkten Übergang von dem Ilmenit Mg₄Sb₂O₉ zum Mg₇Sb₂O₁₂, sondern eine Reihe von Zwischenstufen. Ein ähnliches Problem konnte kürzlich bei den Verbindungen Zn_{*n*}In₂O_{3+*k*} behandelt werden⁴, wo es aus Überstrukturreflexen möglich war, die Größe der Elementarzelle zu finden. Bei den zwischen Mg₄Sb₂O₉ und Mg₇Sb₂O₁₂ 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

⁴ H. KASPER, Neuartige Phasen mit wurtzitanalogen Strukturen im System ZnO—In₂O₃. 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

Tablle 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	3 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 17
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	3 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	1,023	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	1,67	12	2 1 1	1,297	8	2 0 6	1,092	6	3 0 6
2,40	3	0 0 4	1,64	2	2 0 4	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	1,59	3	0 0 2	1,236	8	3 1 1	1,045	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 Mg²⁺ besetzte Schichten, und beim Mg₇Sb₂O₁₂ ist dann pro Sb⁵⁺-Schicht je eine vollbesetzte Mg²⁺-Schicht vorhanden. Der Mechanismus des Überganges (I) → (II) kann durch folgende Modellvorstellung beschrieben werden: 1. Durch Verdampfen von Sb₂O₅ werden die sowohl Mg²⁺ als auch Sb⁵⁺ enthaltenden Schichten (A) sukzessive von Sb⁵⁺ befreit. 2. Gleichzeitig erfolgt eine Neuordnung der Kationen, indem zwischen den Schichten (A) ein Austausch von Mg²⁺ gegen Sb⁵⁺ stattfindet, derart, daß die Mg²⁺-Konzentration in den meisten Sb⁵⁺-haltigen Schichten *abnimmt*. 3. Auf Grund der Sb₂O₅-Verdampfung nach 1. nimmt die Zahl der Sb⁵⁺-Schichten (A) ab und infolge des Austausches von Mg²⁺ gegen Sb⁵⁺ nach 2. wird ein Teil derselben durch vollständig besetzte Mg²⁺-Schichten ersetzt. Im Endeffekt werden nur Sb⁵⁺ und ausschließlich Mg²⁺ 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_kIn₂O_{k+3} ausgeprägte Überstrukturreflexe findet, die hier im Debyeogramm nicht auftreten. Je nach der Fehlordnung⁵ 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

⁵ Zur röntgenographischen Untersuchung von Fehlordnungen vgl. H. JAGODZINSKI, 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

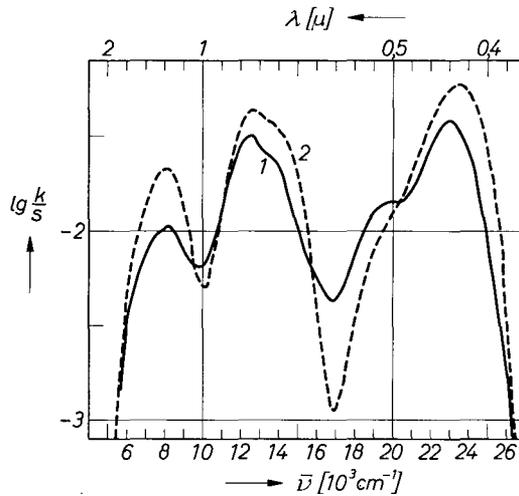


Fig. 2. Die Lichtabsorption des Ni^{2+} , 1: $Ni_{0,1}Mg_{6,9}Sb_2O_{12}$, 2: $Ni_{0,1}Mg_{3,9}Sb_2O_{12}$

Tabelle 3. Die Lichtabsorption des Ni^{2+} , Lage der Banden in 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 Mg^{2+} vorhanden ist. Der Kristallfeldparameter Δ 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 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 Δ jedoch ein größerer Racahparameter B (vgl. Tab. 3) Man kann hieraus schließen, daß die für den Δ -Wert maßgebende Geometrie der NiO_6 -Oktaeder in beiden Phasen sehr ähnlich ist.

6. Die Lichtabsorption des 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 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

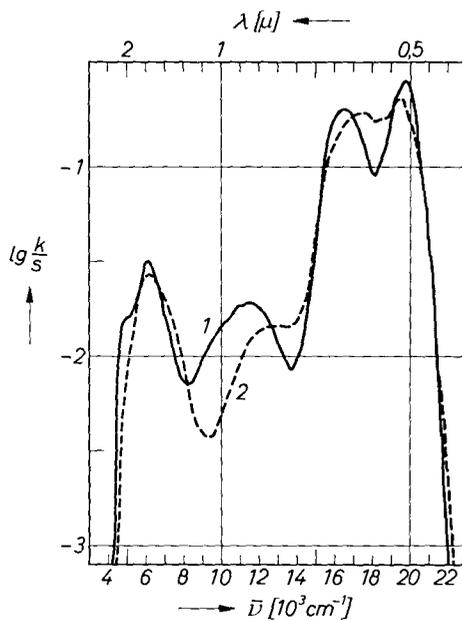


Fig. 3. Die Lichtabsorption des Co^{2+} , 1: $\text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{6,9}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, 2: $\text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{3,9}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$

von Mg-Verbindungen mit [Mg²⁺]⁶ und [Mg²⁺]⁴ eine partielle Substitution des Mg²⁺ stets zum Einbau von Co²⁺ in *Tetraederlücken* führt, was in der charakteristischen Farbkurve zum Ausdruck kommt. Aus der Differenz der Wellenzahlen der Banden $\bar{\nu}_1$: [⁴T₁(⁴F) → ⁴T₂(⁴F)] und $\bar{\nu}_2$: [⁴T₁(⁴F) → ⁴A₂(⁴F)] ergibt sich der Kristallfeldparameter Δ des [Co²⁺]⁶ zu 5300 cm⁻¹. Mit diesem Wert von Δ berechnet sich die Lage der ersten Bande des [Co²⁺]⁶ etwa um 1500 cm⁻¹ (Tab. 4, Spalte St.⁶) kleiner als experimentell gefunden wurde.

Tabelle 4. Die Lichtabsorption des Co²⁺, Lage der Banden in cm⁻¹

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

Besonders bemerkenswert sowohl bei den Ilmenit- als auch den Mg₇Sb₂O₁₂-Phasen ist, daß der Kristallfeldparameter Δ des Co²⁺ viel *kleiner* als der des Ni²⁺ ist. Während z. B. im Ni_{0,1}Mg_{0,9}TiO₃ ($\Delta = 7 300$ cm⁻¹) das Kristallfeld am Ort des Ni²⁺ um 700 cm⁻¹ schwächer ist als in Ni_{0,1}Mg_{6,9}Sb₂O₁₂, findet man demgegenüber, daß es im Co_{0,1}Mg_{0,9}TiO₃⁷ am Ort des Co²⁺ um 1750 cm⁻¹ stärker ist als im Co_{0,1}Mg_{6,9}Sb₂O₁₂. Es ist möglich, daß dies mit der Besetzung kristallographisch unterschiedlicher Lücken durch Ni²⁺ und Co²⁺ zusammenhängt.

Außer der geringen Größe von Δ [Co²⁺]⁶ fällt hier noch besonders die hohe Intensität des spinverbotenen Überganges ⁴T₁(⁴F) → ²T₁ bei 19 500 cm⁻¹ auf (Fig. 3). Bei anderen [Co²⁺]⁶ enthaltenden Phasen, wie Co_xCd_{1-x}TiO₃⁷, CoNb₂O₆⁶ oder CoTa₂O₆ 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 ν_3 bei ~ 17 000 cm⁻¹ nicht auch einem *spinverbotenen* Übergang zu den bei dieser Wellenzahl liegenden Termen ²T₁ und ²T₂ zuzuordnen ist. Dazu kann gesagt werden, daß ein Teil der Absorptionsintensität bei dieser Wellenzahl

⁶ H. KASPER, Die Lichtabsorption des Ni²⁺ und Co²⁺ in Phasen mit Niobit-, Rutil- und Trirutilstruktur und über ein neues Tantalat mit Niobitstruktur. Monatsh. Chem. **98** (1967) 2104—2126.

⁷ 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.

sicher von den spinverbotenen Übergängen herrührt. Aber daraus, daß sich Bande $\bar{\nu}_3$ gleichsinnig mit Bande $\bar{\nu}_1$ beim Wechsel des Wirtsgitters ($\text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Sb}_2\text{O}_{12} \rightarrow \text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{3,9}\text{Sb}_2\text{O}_9$) verschiebt, ist zu schließen, daß Bande $\bar{\nu}_3$ ihre Intensität im wesentlichen dem *spinverlaubten* Übergang [${}^4\text{T}_1({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$] verdankt.

7. Über die kristalchemische Beziehung zwischen Spinell- und $\text{Mg}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ -Typus

Es erhebt sich die Frage, weshalb $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ und $\text{Co}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ im Spinellgitter kristallisieren, nicht aber $\text{Mg}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, obwohl z.B. Mg_2SnO_4 wie Co_2SnO_4 und Zn_2SnO_4 eine Spinellphase ist. Weiter konnten vor einiger Zeit Verbindungen mit einer Schichtenstruktur vom CuAlInO_4 -Typus⁸ gefunden werden, die infolge der unterschiedlichen Kationenradien *nicht* im Spinellgitter kristallisieren. Beim $\text{Mg}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ können aber die Radienunterschiede $\text{M}^{2+}-\text{M}^{5+}$ nicht die wesentliche Ursache für den anderen Gittertypus bilden, da diese beim $\text{Co}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ und $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ noch größer sind. Der wesentliche Punkt dürfte in den Unterschieden der von den Kationen bevorzugten Lückenart innerhalb der dichten Sauerstoffpackungen zu suchen sein. Während Co^{2+} und in noch stärkerem Maße Zn^{2+} *Tetraederlücken* bevorzugen, ist dies beim Mg^{2+} *nicht* der Fall. Andererseits ist aber Mg^{2+} mit seiner edelgaskonfigurierten Elektronenschale im Gegensatz zu Co^{2+} und besonders Ni^{2+} und Sb^{5+} erfahrungsgemäß auch in verzerrt oktaedrischen Lücken stabil. Das Auftreten der Struktur des $\text{Mg}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ist demnach so zu erklären, daß hier Sb^{5+} eine verhältnismäßig *reguläre oktaedrische* Koordination besitzt, aber die MgO_6 -Oktaeder verzerrt sind, und zwar in unterschiedlicher Weise. Ein hypothetischer Spinell $[\text{Mg}_3]{}^4[\text{Mg}_4\text{Sb}_2]{}^6\text{O}_{12}$ mit Mg^{2+} auf *Tetraederplätzen*, und die Oktaederplätze statistisch mit Mg^{2+} und Sb^{5+} besetzt, wäre infolge der Radienunterschiede der Kationen in Oktaederplätzen und der geringeren Präferenz von Mg^{2+} für Tetraederplätze energetisch ungünstig. Dementsprechend wird die besondere Struktur des $\text{Mg}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ gegenüber dem Spinelltypus durch die von den betreffenden Kationen bevorzugten Koordinationsverhältnisse bedingt.

⁸ O. SCHMITZ-DU MONT und H. KASPER, Über eine neue Klasse quarternärer Oxide vom Typus $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{InO}_4$. Die Lichtabsorption des zweiwertigen Kupfers, Nickels und Kobalts sowie des dreiwertigen Chroms. Z. anorg. allg. Chem. **341** (1965) 252–268.

8. Zusammenfassung

1. Die *Ilmenitphase* Mg₄Sb₂O₉ (I) mit gemischten Mg²⁺-Sb⁵⁺-Schichten verliert bei höheren Temperaturen Sb₂O₅ und geht in Mg₇Sb₂O₁₂ (II) über, das nur Mg²⁺-freie Sb⁵⁺-Schichten aufweist.
2. Mg₇Sb₂O₁₂ stellt eine Phase auf der Basis einer (hexagonal) dichten Sauerstoffpackung dar, die trotz ihrer Stöchiometrie im Gegensatz zu Zn₇Sb₂O₁₂ und Co₇Sb₂O₁₂ *nicht* die Spinellstruktur besitzt.
3. Die vorstehende Untersuchung zeigt in einem weiteren Fall [Mg₇Sb₂O₁₂ (II)], daß der isomorphe Einbau farbgebender Kationen und die nachfolgende spektralphotometrische Untersuchung die Ermittlung der Koordinationszahlen derjenigen Kationen erlaubt, die sich durch die farbgebenden Kationen ersetzen lassen. So ließ sich beweisen, daß alle Mg²⁺ in (II) *hexakoordiniert* sind.

9. Experimentelle Angaben

Die Phasen wurden aus feingepulverten Sb₂O₃-MgCO₃-Gemischen hergestellt. Zur Oxidation von Sb³⁺ wurde das Gemenge innerhalb von 24 Stunden langsam auf 800 °C erhitzt, nochmals in einer Reibschale gemischt und dann zu einem Probekörper gepreßt, der im Korund- oder Platinschiffchen gesintert wurde. Die Sintertemperaturen betrug etwa 1400 °C und nahmen mit steigendem Mg-Gehalt der Probe langsam zu. Die Sinterzeit betrug nur 15–30 Minuten, um Antimonverluste zu vermeiden. Versuche mit einem Zusatz von 1 bis 5 Gew.-% WO₃ oder besonders MoO₃ setzten die benötigte Sintertemperatur um 100 bis 150 °C herab und führten zu einer erheblichen Steigerung der Schärfe der Röntgenreflexe. In Gegenwart einer Co-Beimengung zeigte aber der Probekörper nach der Sinterung blaue Punkte, die von Fremdphasen mit MoO₃ bzw. WO₃ herrühren werden.

Kleine hexagonale Kristallplättchen (0,3 mm) konnten durch langsames Abkühlen (50 Stunden) eines Platintiegels mit 1 g Preßkörper Mg₇Sb₂O₁₂, 1/2 g MgO und 20 g K₂MoO₄ von 1350 °C gewonnen werden.

Die Gitterkonstanten wurden aus Pulveraufnahmen mit einer Seemannkamera (Umfang 360 mm) nach der asymmetrischen Methode von STRUMANIS gewonnen. Die Berechnung der *d*-Werte erfolgte mit einem Programm für die Rechenanlage IBM 7090 (Tab. 2).

Die spektralphotometrische Untersuchung der als Kristallpulver vorliegenden Substanzen geschah in Remission. Es wurde mit dem

Spektralphotometer der Firma Zeiss PMQ II mit Infrasiloptik gemessen (Weißstandard $\text{Mg}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$). Die wiedergegebenen charakteristischen Farbkurven wurden nach der Beziehung von SCHUSTER, KUBELKA und MUNCK^{9,10}

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

aus der diffusen Remission erhalten (k = Absorptionskoeffizient, s = Streukoeffizient, R_{diff} = Bruchteil der remittierten Strahlung, bezogen auf den Weißstandard).

Auch an dieser Stelle möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. SCHMITZ-DU MONT, für seine freundliche Unterstützung, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre finanzielle Hilfe meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

⁹ P. KUBELKA, New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. *J. Opt. Soc. America* **38** (1948) 448–457.

¹⁰ G. KORTÜM, W. BRAUN und G. HERZOG, Prinzip und Meßmethodik der diffusen Reflexionsspektroskopie. *Angew. Chem.* **75** (1963) 653–661.