

Verteilung und Valenz der Kationen in Spinellsystemen mit Eisen und Vanadium, II Röntgenographische Untersuchung, Seebeck Koeffizienten, Mößbauer- und IR-Spektren der Mischkristallreihen $\text{Fe}_2\text{VO}_4\text{--ZnV}_2\text{O}_4$ und $\text{Fe}_2\text{VO}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4$

Distribution and Valence of the Cations in Spinel Systems with Iron and Vanadium, II
X-ray Investigation, Seebeck Coefficients, Mössbauer and IR Spectra of the Solid Solutions
 $\text{Fe}_2\text{VO}_4\text{--ZnV}_2\text{O}_4$ and $\text{Fe}_2\text{VO}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4$

Erwin Riedel* 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**, 1261–1267 (1980); eingegangen am 2. Juni 1980

Zinc-Iron-Vanadium Spinel, Mössbauer Spectroscopy, Seebeck Effect, Charge Hopping,
Cation Distribution

The spinel series $\text{Fe}_2\text{VO}_4\text{--ZnV}_2\text{O}_4$ and $\text{Fe}_2\text{VO}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4$ have been prepared and investigated. The lattice constants and Mössbauer spectra lead to a distribution of cations which proves that Fe_2VO_4 is a partially inverse spinel with Fe(II) and Fe(III) on the tetrahedral site. The Seebeck effect is interpreted with a model of both tetrahedral and octahedral conduction based on charge hopping.

1. Einleitung

Die Kationenverteilung im Spinell Fe_2VO_4 war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, meist im Zusammenhang mit der Mischkristallreihe $\text{FeV}_2\text{O}_4\text{--Fe}_3\text{O}_4$. Die Eigenschaften des Fe_2VO_4 wurden durch Verteilungen wie $\text{Fe}^{2+}[\text{Fe}^{2+}\text{V}^{4+}]_x\text{O}_4$ [1, 2] oder $\text{Fe}_{1-\lambda}^{2+}\text{Fe}_\lambda^{3+}[\text{Fe}_\lambda^{2+}\text{Fe}_{1-\lambda}^{3+}\text{V}^{3+}]_x\text{O}_4$ mit $\lambda = 0$ (normal) [3], $\lambda = 1$ (invers) [4–6] oder $0 < \lambda < 1$ (teilweise invers) [7–9] erklärt. In der vorliegenden Arbeit soll die Änderung der Eigenschaften des Fe_2VO_4 bei Einbau von Eisen(III) oder Vanadium(III) untersucht werden und Aufschluß über die Valenzverteilung geben.

Zur Mischkristallbildung boten sich die normalen Spinelle ZnV_2O_4 und ZnFe_2O_4 aus dem im I. Teil dieser Veröffentlichungsreihe [10] vorgestellten System an, da Zink(II) aufgrund seiner Tetraederplatzpräferenz in einer einheitlichen Koordination zu erwarten ist.

Die Präparation von Mischkristallen zwischen Fe_2VO_4 und GeFe_2O_4 – Einbau von Eisen(II) – gelang nicht. Aus den Ausgangsstoffen Fe, Fe_2O_3 , GeO_2 und V_2O_5 bildeten sich stets Fe_2VO_4 und GeFe_2O_4 nebeneinander.

Über die Methoden zur Ermittlung der kristallographischen und thermoelektrischen Eigenschaften, die Analytik sowie die Messung der ^{57}Fe -Mößbauer-

Spektren und der IR-Spektren wurde bereits berichtet [10].

2. Präparationsbedingungen

Die Mischkristalle wurden durch Festkörperreaktion im Ölpumpenvakuum aus Fe, Fe_2O_3 , ZnO und V_2O_5 oder V_2O_3 bzw. den entsprechend präparierten Endgliedern Fe_2VO_4 und ZnV_2O_4 hergestellt. Platinschiffchen oder -zylinder schützten die mit einem Druck von 3,5 kbar zu Tabletten gepreßten Mischungen vor Kontakt mit den Pythagorasrohren bzw. Quarzampullen. Das Schmelzen des V_2O_5 wurde durch eine mehrstündige Vorreaktion bei 600 °C verhindert. Die Reaktionstemperatur betrug 900 °C, die Reaktionszeit zweimal 24 Stunden, die Abkühlzeit mindestens 30 Minuten. Zwischen den Sinterungen wurden die Tabletten pulverisiert und erneut gepreßt.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Spinellmischkristalle der Reihen $\text{Fe}_2\text{VO}_4\text{--ZnV}_2\text{O}_4$ und $\text{Fe}_2\text{VO}_4\text{--ZnFe}_2\text{O}_4$ sind lückenlos darstellbar und werden im folgenden mit den Formeln $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}[\text{Fe}_{1-x}\text{V}_{1+x}]\text{O}_4$ bzw. $\text{Zn}_y\text{Fe}_{1-y}[\text{Fe}_{1+y}\text{V}_{1-y}]\text{O}_4$ gekennzeichnet.

3.1. Gitterkonstanten und Sauerstoffparameter

In der Tab. I sind die Gitterkonstanten a und die Sauerstoffparameter u zusammengestellt. In der Abb. 1 sind neben den experimentellen Werten

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. Riedel.
0340-5087/80/1000-1261/\$ 01.00/0

theoretische Gitterkonstantenverläufe eingetragen, die nach

$$a = 2,0955 (\text{Me-O})_{\text{T}} + [5,8182 (\text{Me-O})_{\text{O}}]^2 - 1,4105 (\text{Me-O})_{\text{T}}^{2,0,5}$$

berechnet wurden [11]. Aus dem Vergleich folgt ein normaler Bereich ($x \gtrsim 0,5$), ein inverser Be-

Tab. I. Gitterkonstanten und Sauerstoffparameter.

$\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}[\text{Fe}_{1-x}\text{V}_{1+x}]\text{O}_4$ $\text{Zn}_y\text{Fe}_{1-y}[\text{Fe}_{1+y}\text{V}_{1-y}]\text{O}_4$				
x, y	a [pm]	u	a [pm]	u
0,0	842,5	0,379	842,5	0,379
0,025	842,4		842,5	
0,075	842,4		842,4	
0,15	842,9		842,0	
0,25	843,6	0,381	841,9	0,378
0,35	843,7	0,382		
0,5	844,0	0,385	842,1	0,378
0,75	842,9	0,383	843,3	0,381
0,90	841,6	0,383		
0,95			844,4	
0,975	841,0			
1,0	841,2	0,384	844,5	0,383

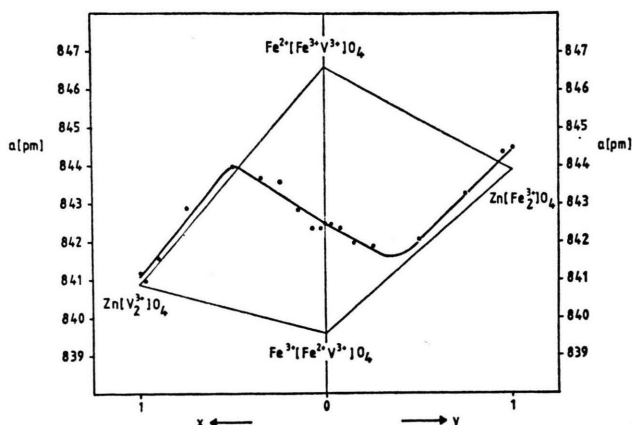


Abb. 1. Vergleich experimenteller und berechneter Gitterkonstanten.

Tab. II. Ionenabstände in Spinellen.

	Abstände in Spinellen in pm	Abstände nach Shannon in pm [12]	Berechnung
$(\text{Zn}^{2+}-\text{O})_{\text{T}}$	196,7	198	Mittelwert aus $\text{ZnMe}_2^{3+}\text{O}_4$ -Spinellen [13]
$(\text{V}^{3+}-\text{O})_{\text{O}}$	202,4	202	Mittelwert aus $\text{Me}^{2+}\text{V}_2^{3+}\text{O}_4$ -Spinellen [14]
$(\text{Fe}^{2+}-\text{O})_{\text{T}}$	199,7	201	$a_{\text{FeV}_2\text{O}_4}, (\text{V}^{3+}-\text{O})_{\text{O}}$
$(\text{Fe}^{3+}-\text{O})_{\text{O}}$	203,5	202,5	$a_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}, (\text{Zn}-\text{O})_{\text{T}}$ $a_{\text{ZnFeVO}_4}, (\text{Zn}-\text{O})_{\text{T}}, (\text{V}^{3+}-\text{O})_{\text{O}}$
$(\text{Fe}^{3+}-\text{O})_{\text{T}}$	187	187	—
$(\text{Fe}^{2+}-\text{O})_{\text{O}}$	212	216	$a_{\text{Fe}_2\text{GeO}_4}, u_{\text{Fe}_2\text{GeO}_4}$ [15] $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}, (\text{Fe}^{3+}-\text{O})_{\text{T}}, (\text{Fe}^{3+}-\text{O})_{\text{O}}$

reich ($y \gtrsim 0,4$) und ein teilweise inverser Bereich mit sowohl Eisen(II) als auch Fe(III) auf den Tetraeder- und Oktaederplätzen.

Die Gitterkonstanten wurden mit den in Tab. II angegebenen Metall-Sauerstoff-Abständen für tetraedrische und oktaedrische Koordination $(\text{Me-O})_{\text{T}}$ bzw. $(\text{Me-O})_{\text{O}}$ berechnet. Die Metall-Sauerstoff-Abstände wurden aus Spinellparametern mit der oben angegebenen Gleichung bzw. den Beziehungen

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

bestimmt. Nur beim Abstand $(\text{Fe}^{2+}-\text{O})_{\text{O}}$ ist die Differenz zu den Radiensummen nach Shannon und Prewitt [12] größer als ≈ 1 pm.

Die Sauerstoffparameter zeigen ebenfalls unterschiedliche Bereiche, die größeren Fehler der u -Werte lassen aber keine genaue Deutung zu.

3.2. Mößbauer-Spektren

In der Reihe $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}[\text{Fe}_{1-x}\text{V}_{1+x}]\text{O}_4$ lassen die Mößbauer-Spektren (Abb. 2) eine eindeutige Aussage über die Kationenverteilung zu. Tab. III enthält die Parameter für das Anpassen von zwei Dubletts (zwei Singulets bei $x = 0,975$). Im Bereich $0,5 \leq x \leq 0,975$, in dem die Flächengleichheit der Dubletts dem erwarteten Verhältnis $\text{Fe}_{\text{O}} : \text{Fe}_{\text{T}} = 1 : 1$ entspricht, lassen sich aufgrund der Mößbauer-Parameter die Dubletts Eisen(II) in tetraedrischer Koordination und Eisen(III) in oktaedrischer Koordination zuordnen. Die Isomerieverschiebung der Fe(II)-Absorption stimmt mit dem beim Normal-spinell FeV_2O_4 [15] gefundenen Shift von $\delta = 0,92$ mm/s überein. Die Isomerieverschiebung der Fe(III)-Absorption entspricht der in der Spinellreihe ZnV_2O_4 - ZnFeVO_4 , in der die Shifts von $\delta = 0,40$ mm/s auf $\delta = 0,38$ mm/s abnehmen [10]. Die

mittlere Isomerieverschiebung ist konstant. Auch das Fehlen einer großen Aufspaltung der Eisen(II)-Absorption ist nur durch tetraedrische Koordination von Eisen(II) zu erklären. Beim Normalspinell $\text{Ge}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$ z.B. beträgt die Quadrupolaufspaltung $\Delta = 2,85 \text{ mm/s}$ [15]. Die gefundene kleine Aufspaltung auf einem Platz mit kubischer Symmetrie ist auf die inhomogen besetzten Oktaederplätze zurückzuführen [16, 17]. Mit zunehmender Inhomogenität wächst die Aufspaltung. Übereinstimmend ergeben Gitterkonstantenverlauf und Mößbauer-Spektren im Bereich $x > 0,5$ eine normale Kationenverteilung.

Die Änderung der Mößbauer-Parameter bei abnehmenden x -Werten weist auf zunehmende Inversion hin. Da weiterhin ein Fit mit nur zwei Absorptionen möglich ist, zeigen die Mößbauer-Spektren, daß auf beiden kristallographischen Plätzen ein schneller Elektronenaustausch zwischen den Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen stattfindet. Der Verlauf der Isomerieverschiebung für beide Plätze ist in der Abb. 3 dargestellt. Fe_2VO_4 ist bereits überwiegend invers. Dies folgt aus einem Hochtemperatur-Mößbauer-Spektrum von Fe_2VO_4 und stimmt auch mit der Gitterkonstante überein (Abb. 1). In einer späteren Veröffentlichung über die Spinellreihe FeV_2O_4 – Fe_3O_4 soll die Kationenverteilung von Fe_2VO_4 genauer analysiert werden.

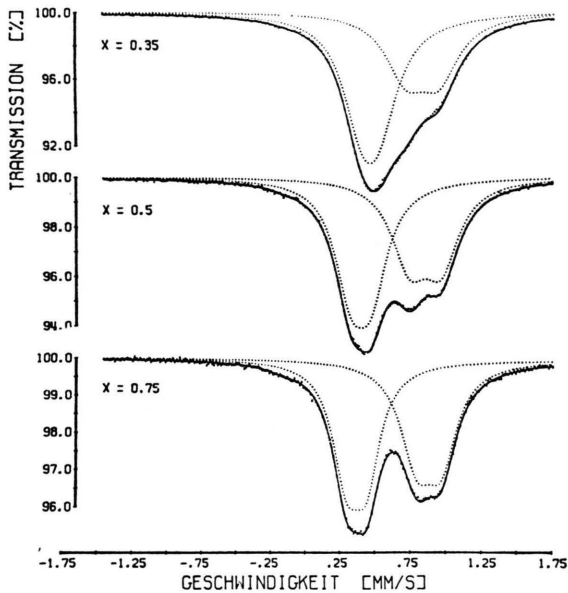


Abb. 2. Raumtemperatur-Mößbauer-Spektren der Spinelle $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}[\text{Fe}_{1-x}\text{V}_{1+x}]\text{O}_4$.

Tab. III. Mößbauer-Parameter der Spinellmischkristalle $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}[\text{Fe}_{1-x}\text{V}_{1+x}]\text{O}_4$.

x	δ [mm/s]	$\bar{\delta}$ [mm/s]	Δ [mm/s]	Γ [mm/s]	FA [%]	χ^2
0,25	0,51 ₂ 0,89 ₀	0,63 ₄	0,10 0,24	0,43 0,39	68 32	544
0,35	0,50 ₁ 0,87 ₀	0,65 ₂	0,12 0,23	0,34 0,35	59 41	818
0,50	0,43 ₉ 0,89 ₇	0,65 ₄	0,14 0,22	0,28 0,31	53 47	561
0,75	0,40 ₃ 0,91 ₅	0,65 ₅	0,14 0,17	0,24 0,27	51 49	525
0,90	0,39 ₉ 0,92 ₁	0,65 ₃	0,12 0,11	0,24 0,27	51 49	500
0,97 ₅	0,39 ₆ 0,92 ₃	0,65 ₃	– –	0,27 0,27	51 49	462

δ Isomerieverschiebung, $\bar{\delta}$ mittlere Isomerieverschiebung, Δ Quadrupolaufspaltung, Γ Halbwertsbreite, FA relativer Flächenanteil.

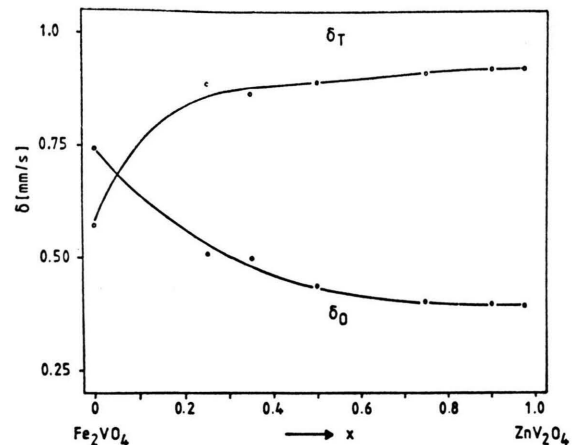


Abb. 3. Isomerieverschiebungen im Spinellsystem $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}[\text{Fe}_{1-x}\text{V}_{1+x}]\text{O}_4$.

Das Mößbauer-Raumtemperaturspektrum des Fe_2VO_4 – Curie-Temperatur 454 K [5] – ist magnetisch aufgespalten und besteht aus sechs zum Teil sehr breiten Absorptionen [2, 3, 6]. Das Spektrum mit $y = 0,5$ ist ähnlich strukturiert, das mit $x = 0,15$ ist noch schlechter aufgelöst, beide sind nicht durch das Anpassen einer beschränkten Zahl von Lorentz-Linien auszuwerten (Abb. 4).

Spektren der paramagnetischen Proben der Reihe $\text{Zn}_y\text{Fe}_{1-y}[\text{Fe}_{1+y}\text{V}_{1-y}]\text{O}_4$ ($y = 0,75$ und $0,95$) werden in Abb. 5 gezeigt, von anderen Proben ($0 \leq y \leq 0,5$) sind Hochtemperaturspektren oberhalb der Curie-

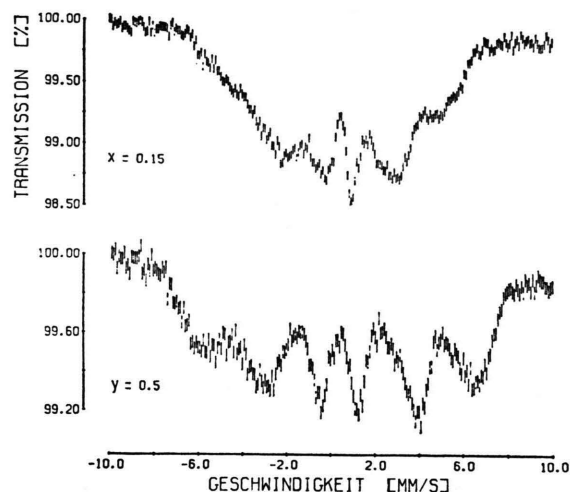


Abb. 4. Raumtemperatur-Mößbauer-Spektren von $\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{V}_{0,5}\text{O}_4$ ($y = 0,5$) und $\text{Zn}_{0,15}\text{Fe}_{1,70}\text{V}_{1,15}\text{O}_4$ ($x = 0,15$).

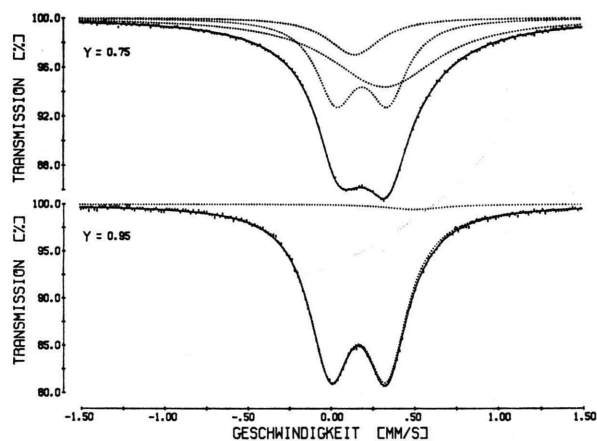


Abb. 5. Raumtemperatur-Mößbauer-Spektren in der Reihe $\text{Zn}_y\text{Fe}_{1-y}[\text{Fe}_{1+y}\text{V}_{1-y}]\text{O}_4$.

Temperatur aufgenommen worden (Abb. 6). Aus den Hochtemperatur-Shifts wurden mit der experimentell bestimmten Temperaturabhängigkeit $\Delta \delta / \Delta T = 6,85 \cdot 10^{-4} \text{ mm s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ Raumtemperatur-Shifts berechnet. Die Parameter sind in Tab. IV angegeben. Die Spektren sind weniger strukturiert und schwieriger zu interpretieren als die der Reihe $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}[\text{Fe}_{1-x}\text{V}_{1+x}]\text{O}_4$. Die beiden bei $y = 0,5$ gefundenen Dubletts lassen sich sowohl nach ihren Flächenanteilen als auch nach ihren Shifts Fe^{3+} auf dem Tetraederplatz und Eisen mit der Oxidationsstufe $+2,67$ auf dem Oktaederplatz zuordnen. Das Spektrum mit $y = 0,75$ wurde mit drei Linien gefittet, Shift und Flächenanteil der Fe_T^{3+} -Absorption mußten festgehalten werden. Für die Eisenionen auf dem Oktaederplatz erhält man zwei Absorptionen. Sie entsprechen auf Grund ihrer Isomerieverschiebungen Fe^{3+} und Eisen der Oxidationsstufe $+2,8$. Der Elektronenaustausch erfolgt langsamer als bei kleinen y -Werten und die Absorp-

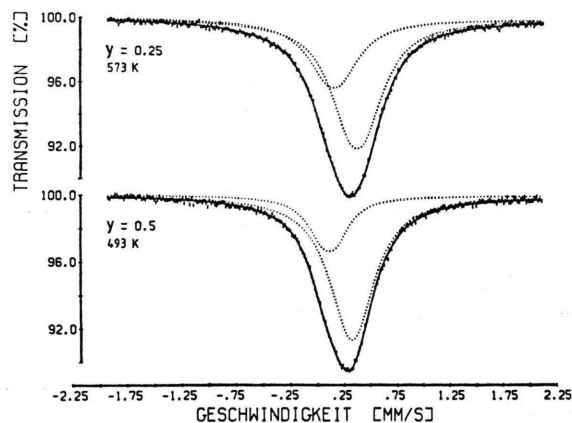


Abb. 6. Hochtemperatur-Mößbauer-Spektren in der Reihe $\text{Zn}_y\text{Fe}_{1-y}[\text{Fe}_{1+y}\text{V}_{1-y}]\text{O}_4$.

y	$\delta/\delta_{\text{RT}}$ [mm/s]	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	Γ [mm/s]	FA [%]	χ^2
0,25	0,24 ₃ / 0,43 ₃	0,58 ₂	0,13	0,49	34	460
573 K	0,46 ₈ / 0,65 ₉		0,16	0,48	66	
0,50	0,19 ₄ / 0,32 ₉	0,50 ₁	0,13	0,35	23	438
493 K	0,41 ₇ / 0,55 ₃		0,08	0,50	77	
0,75	— / 0,327*	0,42 ₉	—	0,38	13*	527
RT	— / 0,37 ₁		0,32	0,28	39	
	— / 0,50 ₄		—	0,78	48	
0,95	— / 0,35 ₄	0,36 ₂	0,34	0,32	98	511
RT	— / 0,70 ₁		—	0,43	2	
1,0	— / 0,34 ₅		0,36	0,29	100	883
RT						

Tab. IV. Mößbauer-Parameter der Spinellmischkristalle $\text{Zn}_y\text{Fe}_{1-y}[\text{Fe}_{1+y}\text{V}_{1-y}]\text{O}_4$.

* festgehalten

tion der γ -Quanten durch Eisen auf den Oktaederplätzen erfolgt mit 55% Wahrscheinlichkeit durch Fe^{3+} -Ionen und mit 45% durch Fe -Ionen einer mittleren Oxidationsstufe. Die große Halbwertsbreite zeigt, daß keine einheitlichen Eisenspezies vorliegen und durch eine einzelne Linie nur die durchschnittliche Ladung erfaßt wird. Analog können das Spektrum mit $y = 0,95$ und einige Spektren der Mischkristallreihe $\text{ZnFeVO}_4\text{--Fe}_3\text{O}_4$ interpretiert werden, über die im III. Teil der Mitteilungsreihe berichtet werden wird. Im Bereich $0 \leq y \leq 0,5$ ist der Elektronenplatzwechsel schnell, beide Plätze verursachen einheitliche Absorptionen, deren Isomerieverschiebungen die erwartete partiell inverse Ionenverteilung bestätigen (Abb. 7).

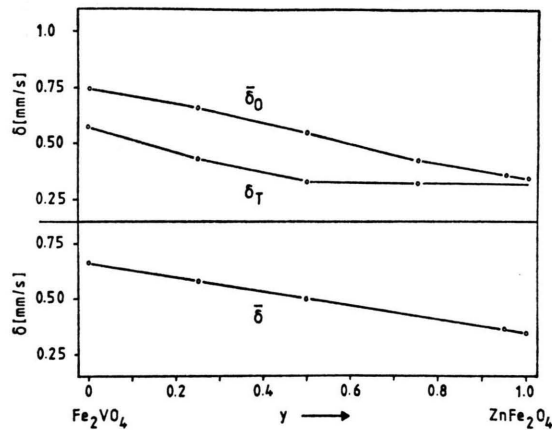


Abb. 7. Isomerieverschiebungen im Spinellsystem $\text{Zn}_y\text{Fe}_{1-y}[\text{Fe}_{1+y}\text{V}_{1-y}]\text{O}_4$.

3.3. Thermokraft

Der in Abb. 8 dargestellte Verlauf der Thermokraft kann mit dem Modell lokalisierter Ladungsträger [18] gedeutet werden. Unter Anwendung der Fermi-Statistik erhält man für die Thermokraft Θ

$$\Theta = \pm \frac{k}{e} \left(\ln \frac{N-n}{n} + A \right)$$

sofern der Leitungsprozeß praktisch nur auf einem Niveau stattfindet. (k Boltzmann-Konstante, e Elementarladung, N Konzentration besetzbarer Plätze, n Ladungsträgerkonzentration, A Transportkonstante). Damit folgt für Leitung auf den Oktaederplätzen unter Beteiligung von Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen bei Vernachlässigung der Transportkonstante [19]

$$\Theta = 198 \lg \frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{c_{\text{Fe}^{3+}}}.$$

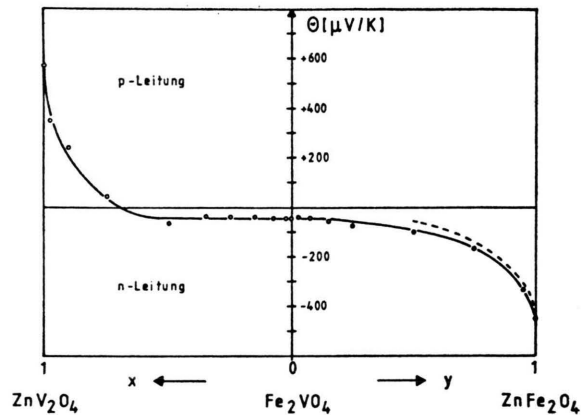
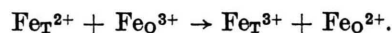


Abb. 8. Thermokraft bei Raumtemperatur in den Systemen $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}[\text{Fe}_{1-x}\text{V}_{1+x}]\text{O}_4$ und $\text{Zn}_y\text{Fe}_{1-y}[\text{Fe}_{1+y}\text{V}_{1-y}]\text{O}_4$ (--- berechnet).

Die nach dieser Gleichung berechnete Thermokraft der Reihe $\text{Zn}_y\text{Fe}_{1-y}[\text{Fe}_{1+y}\text{V}_{1-y}]\text{O}_4$ im Bereich $0,5 \leq y \leq 1$ bestätigt die inverse Kationenverteilung $\text{Zn}_y\text{Fe}_{1-y}^{3+}[\text{V}_{1-y}^{3+}\text{Fe}_{1-y}^{2+}\text{Fe}_{2y}^{3+}]\text{O}_4$ (Abb. 1 und Abb. 7). Im Bereich $0 \leq y \leq 0,5$ sind auch auf den Tetraederplätzen Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen vorhanden, und wie die Mößbauer-Spektren zeigen, erfolgt Hopping auf beiden Plätzen. Der Seebeck-Koeffizient wird sowohl durch Oktaederleitung als auch durch Tetraederleitung bestimmt. Reine Tetraederleitung wurde bei den Spinellmischkristallen $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-2x}^{2+}\text{Fe}_x^{3+}[\text{Cr}_2]\text{O}_4$ nachgewiesen [20].

Im Bereich $0 \leq x \leq 0,5$ der Reihe $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}[\text{Fe}_{1-x}\text{V}_{1+x}]\text{O}_4$ ändert sich auf beiden Plätzen das Eisen(II)–Eisen(III)-Verhältnis, entsprechend der Kationenverteilung $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x-\lambda}^{2+}\text{Fe}_\lambda^{3+}[\text{Fe}_\lambda^{2+}\text{Fe}_{1-x-\lambda}^{3+}\text{V}_{1+x}]\text{O}_4$. Dennoch ist die Thermokraft annähernd konstant mit einem Mittelwert von $\Theta = -46 \mu\text{V/K}$. Zur Deutung muß Leitung auf beiden Plätzen des Gitters angenommen werden. Dies ist in Übereinstimmung mit den Mößbauer-Spektren.

Die partiell inverse Ionenverteilung kann als Eigenhalbleitung aufgefaßt werden. Die Ladungsträger entstehen durch Elektronenübergang von den Fe^{2+} -Ionen der Tetraederplätze auf die Fe^{3+} -Ionen der Oktaederplätze:



Aus dem Shift der Mößbauer-Spektren kann die Kationenverteilung abgeschätzt werden. Für den Abstand zwischen dem Fe_T - und dem Fe_O -Niveau erhält man dann bei $x = 0,5$ ungefähr 0,15 eV. Dieser Abstand verringert sich mit abnehmendem x , dadurch ändert sich die Ionenverteilung von nahezu normal nach invers. Das Fermi-Niveau liegt genau zwischen dem Fe_T - und dem Fe_O -Niveau, und bei annähernd gleichen Beweglichkeiten der Elektronen auf dem Fe_O -Niveau und der Defektelektronen auf dem Fe_T -Niveau folgt für die Thermokraft $\Theta \approx 0$. Dagegen ist für die elektrische Leitfähigkeit eine Zunahme zu erwarten. Von $x = 0,5$ bis $x = 0,15$ wird auch eine Zunahme um etwa eine Zehnerpotenz gefunden. Die Gitterkonstante und das Mößbauer-Spektrum zeigen, daß beim Fe_2VO_4 bereits eine überwiegend inverse Verteilung vorhanden ist, das Fe_T -Niveau liegt nun über dem Fe_O -Niveau. Daraus folgt, daß bei $x \approx 0,05$ (vgl. Abb. 3) sich das Fe_T - und das Fe_O -Niveau schneiden. Die Thermokraft dieser Probe ist als Transportglied zu interpretieren.

Der Wechsel von n-Leitung zu p-Leitung und der nachfolgende Anstieg der Thermokraft im Bereich $0,5 \leq x \leq 1$ der Reihe $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}[\text{Fe}_{1-x}\text{V}_{1+x}]\text{O}_4$ resultiert aus der Abnahme der Eisenkonzentration auf beiden Plätzen; dadurch verlagert sich die Leitung auf die Vanadiumplätze des Gitters. Die p-Leitung beim ZnV_2O_4 entsteht – wie bei anderen Vanadium(III)-Spinellen MeV_2O_4 (Me = Cd, Mg, Mn, Co) [7] – durch die als Defektelektronen fungierenden V^{4+} -Ionen, deren Konzentration von den jeweiligen Präparationsbedingungen abhängt [21].

3.4. Infrarot-Spektren

In der Literatur beschrieben sind bisher die Infrarot-Spektren der Spinelle ZnFe_2O_4 [22] und ZnV_2O_4 [23]. Abb. 9 zeigt zusätzlich die Spektren von Fe_2VO_4 und den Mischkristallen mit $x = 0,5$ und $y = 0,5$. Das Spektrum des Fe_2VO_4 besteht wie das des Fe_3O_4 [24, 25] im Bereich $\nu \geq 200 \text{ cm}^{-1}$ aus zwei breiten Banden ν_1 und ν_2 . Die Bande ν_3 erscheint im System $\text{Zn}_y\text{Fe}_{1-y}[\text{Fe}_{1+y}\text{V}_{1-y}]\text{O}_4$ ab $y = 0,75$ als Schulter und im System $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}[\text{Fe}_{1-x}\text{V}_{1+x}]\text{O}_4$ ab $x = 0,15$ als Schulter und ab $x = 0,5$ als Bande. Diese fehlt also bei einer inversen oder teilweise inversen Kationenverteilung. Die vierte, gruppentheoretisch zu erwartende Bande ν_4 liegt wahrscheinlich wie bei ZnFe_2O_4 und weiteren II-III-Spinellen [22] unterhalb 200 cm^{-1} .

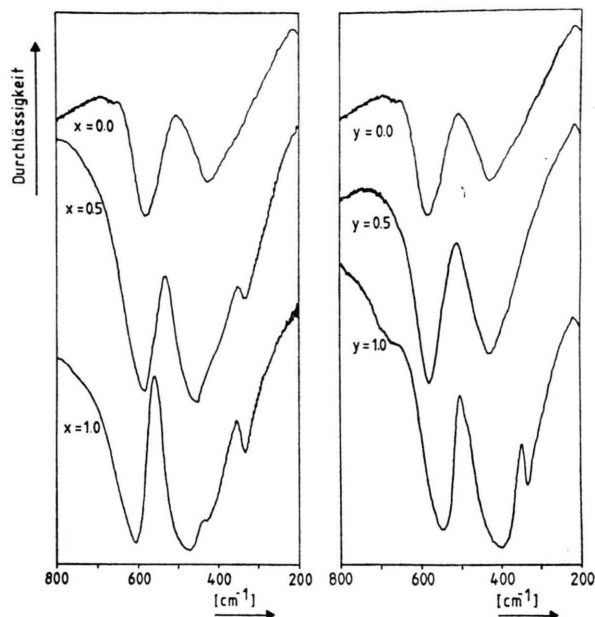


Abb. 9. IR-Spektren in den Spinellsystemen $\text{Zn}_y\text{Fe}_{1-y}[\text{Fe}_{1+y}\text{V}_{1-y}]\text{O}_4$ und $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}[\text{Fe}_{1-x}\text{V}_{1+x}]\text{O}_4$.

4. Zusammenfassung

Die Spinelmischkristallreihen Fe_2VO_4 – ZnV_2O_4 und Fe_2VO_4 – ZnFe_2O_4 wurden lückenlos hergestellt und untersucht. Aus dem Verlauf der Gitterkonstanten und den Mößbauer-Spektren wurde die in Abb. 10 dargestellte Kationenverteilung ermittelt. Die gestrichelten Linien umschließen Bereiche, in denen keine quantitativen Angaben über das Eisen(II)–Eisen(III)-Verhältnis möglich sind, zweifelsfrei aber ist Fe_2VO_4 ein teilweise inverser Spinell.

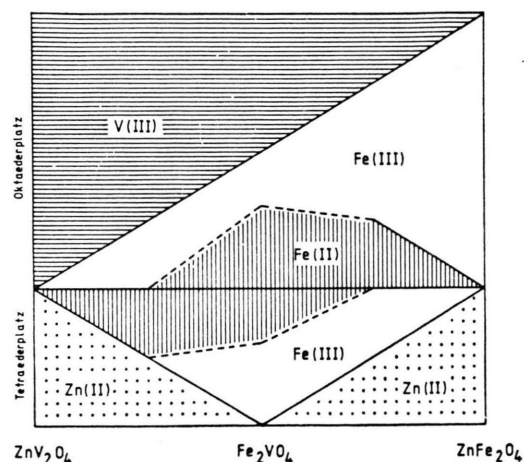


Abb. 10. Kationenverteilung in den Spinellsystemen ZnV_2O_4 – Fe_2VO_4 und ZnFe_2O_4 – Fe_2VO_4 .

- [1] D. B. Rogers, R. J. Arnott, A. Wold und B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 347 (1963).
- [2] M. J. Rossiter, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 775 (1965).
- [3] S. K. Banerjee, W. O'Reilly, T. C. Gibb und N. N. Greenwood, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1323 (1967).
- [4] J.-C. Bernier und P. Poix, *Ann. Chim.* **2**, 81 (1967).
- [5] M. Wakihara, Y. Shimizu und T. Katsura, *J. Solid State Chem.* **3**, 478 (1971).
- [6] M. Abe, M. Kawachi und S. Nomura, *J. Solid State Chem.* **10**, 351 (1974).
- [7] E. Riedel, Dissertation, TU Berlin 1965.
- [8] B. N. Varskoi, A. N. Il'ina und N. V. Gogareva, *Russ. J. Phys. Chem.* **40**, 447 (1966).
- [9] J. D. Lee und D. Schroeer, *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 739 (1967).
- [10] E. Riedel, T. Dützmann und N. Pfeil, I. Teil, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1257 (1980).
- [11] P. Poix, *Soc. Chim.* **5**, 1085 (1965).
- [12] R. D. Shannon und C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. B* **25**, 925 (1969).
- [13] E. Riedel, Habilitationsschrift, TU Berlin 1970.
- [14] B. Reuter und E. Riedel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **369**, 306 (1969).
- [15] N. Pfeil, Dissertation, TU Berlin 1978.
- [16] N. N. Greenwood, *Angew. Chem.* **83**, 746 (1971).
- [17] E. Riedel und R. Karl, *J. Solid State Chem.*, im Druck.
- [18] G. H. Jonker und S. van Houten, *Halbleiterprobleme*, S. 118, Band VI, Vieweg und Sohn, Braunschweig 1961.
- [19] J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.* **5**, 621 (1970).
- [20] D. Arndt, Dissertation, TU Berlin 1972.
- [21] A. Günther, Dissertation, TU Berlin 1973.
- [22] J. Preudhomme und P. Tarte, *Spectrochim. Acta* **27 A**, 1817 (1970).
- [23] W. Dahmcke, Dissertation, TU Berlin 1977.
- [24] J. Preudhomme, *Ann. Chim.* **9**, 31 (1974).
- [25] U. Geisler, Dissertation, TU Berlin 1974.