

Ga_{0,5}V₂Se₄, eine neue gemischtvalente Verbindung mit Spinellstruktur

Ga_{0,5}V₂Se₄, a New Mixed Valence Compound with Spinel Structure

H. Haeuseler* und W. Cordes

Laboratorium für Anorganische Chemie, Universität-GH Siegen, Postfach 10 1240, D-W-5900 Siegen

Z. Naturforsch. **47b**, 901–902 (1992); eingegangen am 4. Februar 1992

Spinel Structure, Mixed Valence Compound, X-Ray

The mixed valence compound Ga_{0,5}V₂Se₄ has been prepared and characterized by X-ray powder methods and infrared spectroscopy. The compound crystallizes in a spinel structure with 1:1 ordering on the tetrahedral sites. The lattice parameter of the cubic cell is $a = 1013.8$ pm.

Die gemischtvalente Verbindung Ga_{0,5}V₂Se₄ wurde 1975 von Brasen und Mitarbeitern [1] erstmalig synthetisiert und charakterisiert. Die Verbindung kristallisiert in einer Spinelldefektstruktur mit geordneter Verteilung des Ga³⁺ und der Leerstellen auf die Tetraederplätze des Spinellgitters. Über ein entsprechendes Selenid ist in der Literatur bisher nicht berichtet worden. Wir haben im Rahmen von Arbeiten über gemischtvalente Chalkogenide Versuche zur Darstellung dieser Verbindung durchgeführt und berichten darüber in der vorliegenden Arbeit.

Die Darstellung des Präparates erfolgte aus den Elementen Ga, V und Se in abgeschmolzenen, evakuierten Quarzglasampullen von etwa 50 mm Länge und 6 mm innerem Durchmesser. Die Substanz wurde langsam innerhalb einer Woche auf 800 °C aufgeheizt, bei dieser Temperatur zwei Wochen getempert und dann auf Raumtemperatur abgeschreckt. Das Präparat lag in Form eines homogenen, schwarzen Pulvers vor.

Die röntgenographischen Untersuchungen erfolgten über Guinier-Aufnahmen (CuK_{α1}-Strahlung) mit SiO₂ als innerem Standard ($a = 491,36$ und $c = 540,54$ pm). Die Gitterkonstanten wurden mit Hilfe des Programms LSUCR [2] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.

Die Infrarotspektren wurden an Nujolanreibungen der Substanz mit dem Infrarot-Fourier-Spek-

trometer Bruker IFS 114V im Spektralbereich von 50–650 cm⁻¹ mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ aufgenommen.

Das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung an Ga_{0,5}V₂Se₄ ist in Tab. I zusammengestellt. In Analogie zu dem von Brasen *et al.* beschriebenen Sulfid entsprechender Zusammensetzung läßt sich die Röntgenaufnahme vollständig kubisch mit der Gitterkonstanten $a = 1013,8(1)$ pm indizieren. Aufgrund der Auslöschungsbedingungen muß für die Verbindung die Raumgruppe F $\bar{4}3m$ angenommen werden. Dies bedeutet, daß es sich bei Ga_{0,5}V₂Se₄ um eine im Spinelltyp kristallisierende Verbindung mit einer 1:1-Ordnung auf den Tetraederplätzen handelt. Ein Vergleich der beobachteten Reflexintensitäten mit berechneten [3] stützt diese Deutung.

Das Infrarotspektrum der Substanz (vgl. Abb. 1) gibt jedoch keinen Hinweis auf die Ordnung, sondern zeigt nur die für einen Normalspinell nach der Faktorgruppenanalyse [4] erlaubten vier Normalschwingungen.

Bei der hier beschriebenen Substanz handelt es sich um eine gemischtvalente Verbindung, in der das Vanadin eine formale Wertigkeit von 3,25 aufweist. Ob die verschiedenwertigen Ionen in der Struktur ordnen und dadurch zu der beobachteten Überstruktur beitragen oder ob ein schneller Wechsel der Wertigkeiten erfolgt, muß durch weitere Untersuchungen geklärt werden. Aufgrund der Tatsache, daß wir ein sehr gut strukturiertes Infrarotspektrum erhalten konnten, schließen wir

Tab. I. Pulverdaten des Ga_{0,5}V₂Se₄.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{calc} [pm]	<i>d</i> _{obs} [pm]	I/I ₀
1	1	1	585,3	585,1	w
2	0	0	506,9	507,1	vw
2	2	0	358,4	358,4	w
3	1	1	305,7	305,6	m
2	2	2	292,7	292,6	vs
4	0	0	253,5	253,4	vs
3	3	1	232,6	232,7	w
4	2	0	226,7	226,7	w
4	2	2	206,9	207,0	m
5	1	1	195,1	195,1	m
4	4	0	179,2	179,2	vs
6	0	0	169,0	168,9	vw
5	3	3	154,6	154,6	vw
6	2	2	152,8	152,9	s
4	4	4	146,3	146,4	m
5	5	1	142,0	142,0	vw
6	4	2	135,5	135,5	w
7	3	1	132,0	132,0	vw
8	0	0	126,7	126,7	m
7	3	3	123,9	123,9	vw

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Haeuseler.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-W-7400 Tübingen
0932-0776/92/0600-0901/\$ 01.00/0

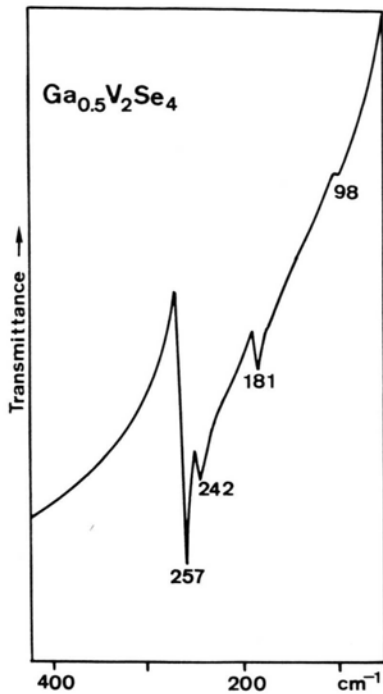


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



allerdings, daß die Substanz keine größere Zahl freier oder zumindest leicht beweglicher Ladungsträger aufweist.

Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie und die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt. Ihnen sei an dieser Stelle für ihre großzügige Förderung gedankt.

Abb. 1. FIR-Spektrum des 1:1 geordneten Spinells Ga_{0.5}V₂Se₄ (Nujol-Anreibung, Auflösung 4 cm⁻¹).

- [1] D. Brasen, J. M. Vandenberg, M. Robbins, R. H. Willens, W. A. Reed, R. C. Sherwood und X. J. Pinder, *J. Solid State Chem.* **13**, 298 (1975).
 [2] LSUCR: Programm zur Verfeinerung von Gitterparametern, H. T. Evans, D. E. Appleman und D. S. Handwerker, *Ann. Meeting. Prog. 42*, Am. Crystallogr. Assoc., Cambridge, Mass. (1963).

- [3] LAZY PULVERIX: Programm zur Berechnung von Pulverdiagrammen, K. Yvon, W. Jeitschko und E. Parthé, *J. Appl. Cryst.* **10**, 73 (1977).
 [4] H. D. Lutz, *Z. Naturforsch.* **24a**, 1417 (1969).