

# Darstellung von $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ -Einkristallen mit definierter Zusammensetzung durch Chemischen Transport

Udo Steiner<sup>a</sup>, Werner Reichelt<sup>a,\*</sup>, Sofia Daminova<sup>a,c</sup> und Enrico Langer<sup>b</sup>

Dresden, Technische Universität <sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie, <sup>b</sup> Institut für Oberflächen- und Mikrostrukturphysik  
<sup>c</sup> Moskau/Russland, Staatliche Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juni 2004.

*Professor Heinrich Oppermann zum 70. Geburtstag gewidmet*

**Inhaltsübersicht.** Phasenreine Pulverproben der Mischkristallphasen  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$  wurden durch Festkörperreaktion in evakuierten Quarzglasampullen bei 1273 K dargestellt. Die Gitterkonstanten der Mischkristalle wurde an Röntgenpulverdiffraktometerdaten mit der Rietveld-Methode verfeinert. Eine geringe, aber signifikante Änderung der Gitterparameter in Abhängigkeit vom Zinkgehalt beweist das Vorliegen einer lückenlosen Mischkristallreihe

$\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ . Einkristalle von  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$  wurden durch Chemischen Transport im Temperaturgefälle 1273 K nach 1173 K mit den Transportmitteln  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{NH}_4\text{Br}$  dargestellt, wobei ein Ausgangsmaterial mit geringem Sauerstoffüberschuss entsprechend der formalen Zusammensetzung „ $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_{8,1}$ “ eingesetzt wurde. Das Co/Zn-Verhältnis der abgeschiedenen Kristalle wurde mittels Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmt.

## Preparation of $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ Mixed Crystals with Defined Composition by Chemical Vapour Transport

**Abstract.** Phase-pure powder samples of  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$  mixed crystals were prepared by solid state reactions in evacuated quartz tubes at 1273 K. The lattice parameter were refined from X-ray powder pattern by the Rietveld method. A small but significant change of the lattice parameter of  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$  as a function of the zinc content was observed, thus confirming the existence of a complete solid solution series. Single crystals of  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$  were grown by means of chemical vapour transport in a tempera-

ture gradient 1273 K to 1173 K using  $\text{NH}_4\text{Cl}$  or  $\text{NH}_4\text{Br}$  as transport agent starting from a source material with a small oxygen excess, corresponding to a formal composition „ $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_{8,1}$ “. The Co/Zn ratio of the obtained  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$  single crystals was investigated using EDX measurements.

**Keywords:** Chemical Vapor Transport; Mixed Crystals; Molybdenum

### 1 Einleitung

Die ternären Molybdänoxide der Zusammensetzung  $\text{M}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ) wurden von *McCarroll* u.a. [1] bereits vor nahezu 50 Jahren beschrieben. Alle Verbindungen kristallisieren isotyp in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3mc$ . Insbesondere die in Abhängigkeit vom enthaltenen Übergangsmetall ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) unterschiedlichen magnetischen und elektrischen Eigenschaften dieser Verbindungen waren im folgenden Zeitraum Schwerpunkt des wissenschaftlichen Interesses [2, 3, 5]. *Varret* u.a. [4] synthetisierten außerdem erstmals Mischkristalle  $\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) und untersuchten deren Struktur mittels Mößbauer-Spektroskopie sowie die magnetischen Eigenschaften.

Voraussetzung für die Untersuchung der anisotropen magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Verbindun-

gen  $\text{M}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ist das Vorliegen von Einkristallen geeigneter Größe und Qualität. Hier eignet sich als Darstellungsmethode der Chemische Transport, wie bereits *Strobel* und *Le Page* [5] zeigten, die Einkristalle von  $\text{M}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) durch Chemischen Transport mit dem Transportmittel  $\text{TeCl}_4$  erhielten. Interessant in diesem Zusammenhang wäre sicher auch die Untersuchung von Mischkristallen zwischen der diamagnetischen Phase  $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  und  $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ , welches bei 40.8 K antiferromagnetisch ordnet [3].

Die Abbildung 1 zeigt die Koexistenzverhältnisse in den ternären Randsystemen  $\text{Zn}/\text{Mo}/\text{O}$  [6] bzw.  $\text{Co}/\text{Mo}/\text{O}$  und die Einordnung der Mischkristallreihe  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$  in das quaternäre System  $\text{Co}/\text{Zn}/\text{Mo}/\text{O}$ . Aufbauend auf die systematischen Untersuchungen zum Chemischen Transport in den ternären Systemen  $\text{Zn}/\text{Mo}/\text{O}$  [6] und  $\text{Co}/\text{Mo}/\text{O}$  [7] konnten wir bei den hier vorgestellten Untersuchungen experimentelle Bedingungen bestimmen, bei denen sich Einkristalle von  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$  mit definiertem Co : Zn-Verhältnis abscheiden lassen.

### 2 Experimentelles

Zur Darstellung von Pulverproben der Mischkristalle  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$  wurde von homogenisierten Gemengen aus  $\text{CoO}$  (herge-

\* Doz. Dr. W. Reichelt  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität  
Mommensenstraße 13  
D-01062 Dresden  
FAX: 0351 / 463 37287  
E-mail: werner.reichelt@chemie.tu-dresden.de

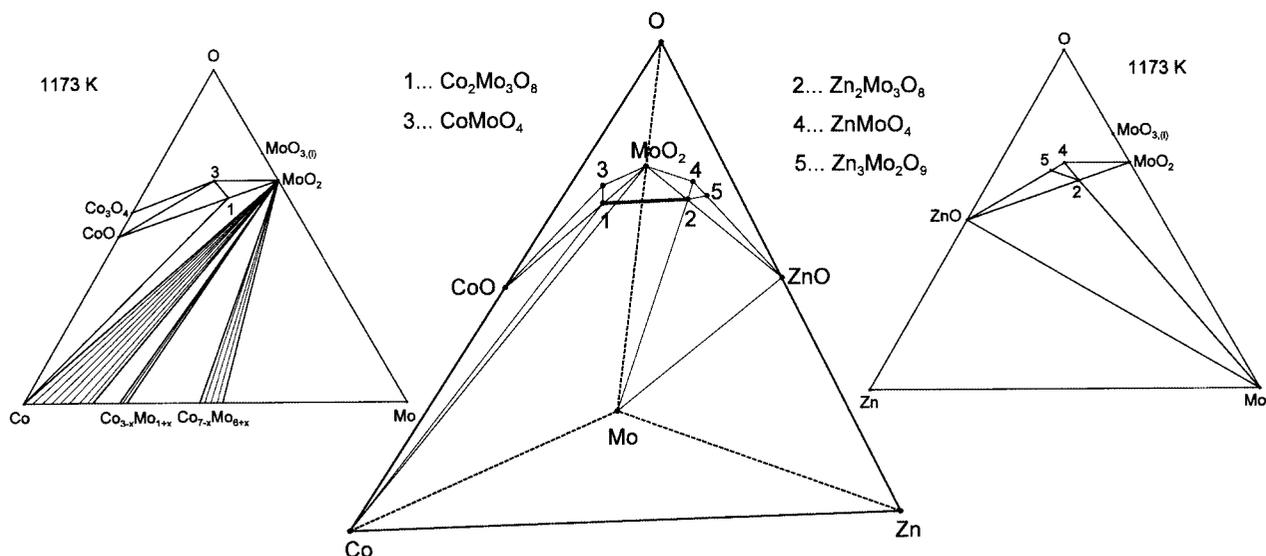


Abb. 1 Einordnung der Mischkristallreihe  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$  in das quaternäre System  $\text{Co}/\text{Zn}/\text{Mo}/\text{O}$  (schematisch)

stellt aus  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , Chempur 99.5%, durch 24-stündige Temperung im Quarzglasschiffchen an Luft bei 1373 K,  $\text{ZnO}$  (Alfa 99.99%),  $\text{MoO}_3$  (Merck, p. a., zur Reinigung umsublimiert) und  $\text{Mo}$  (Heraeus, 99,9+%) im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis ausgegangen. Nach der Temperung in evakuierten Quarzglasampullen (ein Tag bei 773 K und fünf Tage bei 1273 K) war das Reaktionsprodukt meist röntgenographisch (Röntgenpulverdiffraktometrie, Siemens D5000,  $\text{CuK}\text{-}\alpha$ -Strahlung) phasenreiner Mischkristall  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ , gelegentlich waren geringe Mengen von  $\text{MoO}_2$  nachweisbar.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten der Mischkristallphasen erfolgte mittels Rietveld-Verfeinerung (Programm FULLPROF [9]) an Röntgenbeugungsdaten (Siemens D5000,  $\text{CuK}\text{-}\alpha$ -Strahlung,  $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ , Schrittweite  $0.02^\circ$ , 16 s Messzeit pro Schritt). Als Startmodell für die Verfeinerung dienten die Strukturdaten von  $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  [2].

Die Versuche zum Chemischen Transport erfolgten in Quarzglasampullen in den üblichen Zweizonenöfen im Temperaturgefälle  $T_2 = 1273$  K nach  $T_1 = 1173$  K. Als Ausgangsmaterial wurden bei  $T_2 = 1273$  K vorgetemperte Proben (Masse jeweils 1 g) mit einem geringen Sauerstoffüberschuss, entsprechend einer formalen Zusammensetzung  $\text{Co}:\text{Zn}:\text{Mo}:\text{O}$  wie  $2-x : x : 3 : 8.1$ , vorgelegt. Die Synthese dieser Ausgangsgemenge erfolgte analog zur Darstellung der phasenreinen Mischkristallproben, röntgenographisch waren neben der Hauptphase  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$  Nebenbestandteile wie  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{CoMoO}_4$  bzw.  $\text{ZnMoO}_4$  nachweisbar. Das Transportmittel  $\text{NH}_4\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  bzw.  $\text{Br}$ ) wurde direkt eingewogen, die Massen betragen jeweils etwa 1.5 mg ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) bzw. 2 mg ( $\text{X} = \text{Br}$ ). Nach einer Transportzeit von ungefähr fünf Tagen wurden die Ampullen in Wasser abgeschreckt und die Transportrate durch Wägung der Abscheidungsprodukte bestimmt. Die transportierte Gesamtmasse betrug ca. 150 mg. Die Ermittlung des  $\text{Co}/\text{Zn}$ -Verhältnisses der abgeschiedenen Einkristalle erfolgte mittels Röntgenspektroskopie (EDX/ESMA, Gerätesystem CamScan CS 44). Aus jedem Transportversuch wurden zwei Kristalle ausgewählt und jeweils zwei unterschiedliche Stellen des Kristalls vermessen. Die Differenzen der Einzelmessungen waren zumeist gering ( $< 5\%$ ), es wurden keine signifikante Unterschiede zwischen den Kristallen eines Versuches gemessen.

### 3 Resultate und Diskussion

#### Mischkristallbildung im System $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8/\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$

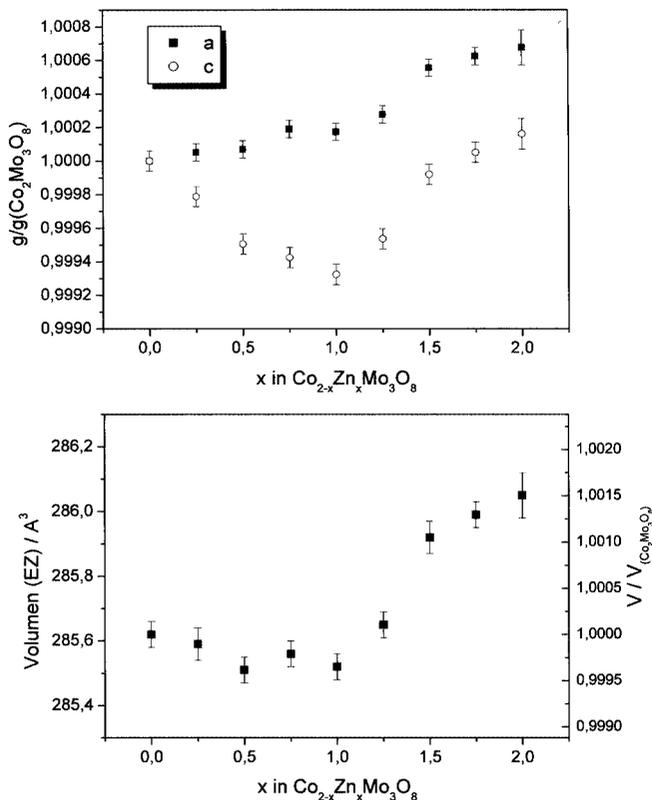
Wie aufgrund der Isotypie der ternären Randphasen und der sehr ähnlichen Ionenradien von  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  zu erwarten ist, kommt es zur Bildung einer lückenlosen Mischkristallreihe  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ . Die mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmten Gitterkonstanten für unterschiedliche Zinkgehalte  $x$  sind in Tabelle 1 zusammengestellt, Abbildung 2 zeigt die Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Zusammensetzungsparameter  $x$ . Wegen der bereits sehr ähnlichen Elementarzellenabmessungen der beiden Randphasen der Mischkristallreihe, ändern sich die Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Mischkristallzusammensetzung nur sehr geringfügig (stets weniger als 0.2%), aber signifikant. Während  $a$  mit steigendem Zinkgehalt annähernd gleichmäßig zunimmt, durchläuft  $c$  bei  $x = 1$  ein Minimum. Im Ergebnis wird für das Volumen der Elementarzelle eine sehr geringe, kaum nachweisbare Abnahme bis  $x = 1$  sowie eine Zunahme bei zinkreicheren Zusammensetzungen  $x > 1$  bis hin zum Wert der Randphase  $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  beobachtet (Abbildung 2). Ursache dieses Verhaltens ist sicherlich die unterschiedliche Besetzung der beiden kristallographisch unabhängigen  $\text{M}^{2+}$ -Positionen mit Cobalt und Zink, eine Verfeinerung der Besetzungsparameter ist allerdings aufgrund der geringen Differenz der Ordnungszahlen beider Elemente nicht sinnvoll.

#### Chemischer Transport

Ausgehend von Proben mit geringem Sauerstoffüberschuss (entsprechend einer formalen Zusammensetzung " $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_{8.1}$ ") gelingt im Temperaturgefälle  $T_2 = 1273$  K nach  $T_1 = 1173$  K die (nahezu) einphasige Abscheidung von Einkristallen der Reihe  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$  mit den Trans-

**Tabelle 1** Zellparameter der Mischkristalle  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ 

$x$	$a$ in Å	$c$ in Å	$V$ in Å <sup>3</sup>
0	5.7684(4)	9.9117(7)	285.62(3)
0.25	5.7687(3)	9.9096(6)	285.59(3)
0.5	5.7688(3)	9.9068(6)	285.51(3)
0.75	5.7695(3)	9.9060(6)	285.56(3)
1.0	5.7694(3)	9.9050(6)	285.52(3)
1.25	5.7705(3)	9.9080(6)	285.65(3)
1.5	5.7716(3)	9.9109(6)	285.92(3)
1.75	5.7720(3)	9.9122(5)	285.99(2)
2.0	5.7723(4)	9.9132(8)	285.99(4)

**Abb. 2** Relative Änderung der  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ -Gitterkonstanten (oben) sowie das Volumen der Elementarzelle (unten) in Abhängigkeit vom Zinkgehalt  $x$ 

portmitteln  $\text{NH}_4\text{X}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) mit durchschnittlichen Transportraten von 1 bis 2 mg/h, wobei die Raten bei  $X = \text{Br}$  etwas höher und die abgeschiedenen Kristalle etwas größer als bei  $X = \text{Cl}$  waren. Die erhaltenen Kristalle (Abbildung 3) besitzen den typischen hexagonalen Habitus der Verbindungen  $\text{M}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  bei Abmessungen bis zu mehreren mm Länge. Gelegentlich wurden im Abscheidungsraum ( $T_1$ ) neben der Hauptphase  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$  wenige, zumeist kleine Kristalle von weiteren Phasen wie  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  bzw.  $\text{ZnMoO}_4$  beobachtet, wobei die violette bis blaue Farbe der beiden letztgenannten Verbindungen auf den Einbau von Co zurückzuführen ist, wie EDX-Messungen zeigten.

**Abb. 3** Typische Kristalle von  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ , Transportmittel  $\text{NH}_4\text{Br}$ **Tabelle 2** Chemischer Transport von  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ : Vergleich der Co-Gehalte  $x$  bei  $T_2$  (Ausgangsbodenkörper) und  $T_1$  (abgeschiedene Kristalle, ESMA/EDX-Messungen)

Ausgangs- zusammensetzung $x$ bei $T_2 = 1273$ K	Zusammensetzung $x$ der abgeschiedenen Kristalle bei $T_1 = 1173$ K (ESMA/EDX-Messungen) Transportmittel $\text{NH}_4\text{Cl}$	Transportmittel $\text{NH}_4\text{Br}$
0.25	0.26; 0.27	0.24; 0.24; 0.26
0.5	0.57; 0.71	0.43; 0.50
0.75	0.83; 0.91	0.63; 0.74
1.0	1.25; 1.30; 1.37	1.07; 1.10; 1.16
1.25	1.40; 1.57	1.32; 1.50; 1.50
1.5	1.65; 1.78	1.72; 1.77
1.75	1.73; 1.85; 1.89	1.80; 1.85

Setzt man dagegen einphasige Pulverproben von  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$  als Startmaterial ein, wird nur die Abscheidung einiger weniger, sehr kleiner Kristalle beobachtet, bei denen es sich neben  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$  um unidentifizierte intermetallische Phasen handelt. Ursache hierfür ist die reduzierende Wirkung des verwendeten Transportmittels  $\text{NH}_4\text{X}$ . Ebenfalls als ungeeignet zur Abscheidung von  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$  mit reproduzierbarer Zusammensetzung erwiesen sich die Transportmittel  $\text{Cl}_2$  und  $\text{Br}_2$ . Sowohl bei einphasigen Proben der Mischkristalle als auch bei solchen mit Sauerstoffüberschuss wurde neben  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$  die Abscheidung größerer Mengen koexistierender Phasen wie  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{ZnMoO}_4$  beobachtet. Weiterhin ist das Einbringen von Transportmittelmassen größer etwa 3 mg zu vermeiden, da dann mit der Kondensation von Metallhalogeniden, und damit mit weniger gut reproduzierbaren Transportergebnissen gerechnet werden muss.

In Tabelle 2 sowie in Abbildung 4 sind die Zusammensetzungen  $x$  der bei  $T_1$  abgeschiedenen Einkristalle in Abhängigkeit von der vorgelegten Ausgangsbodenkörperzusammensetzung zusammengestellt, wobei ein Messwert jeweils für einen Transportversuch steht. Punkte auf der diagonalen Linie im Anreicherungs-/Abreicherungsdiagramm (Ab-

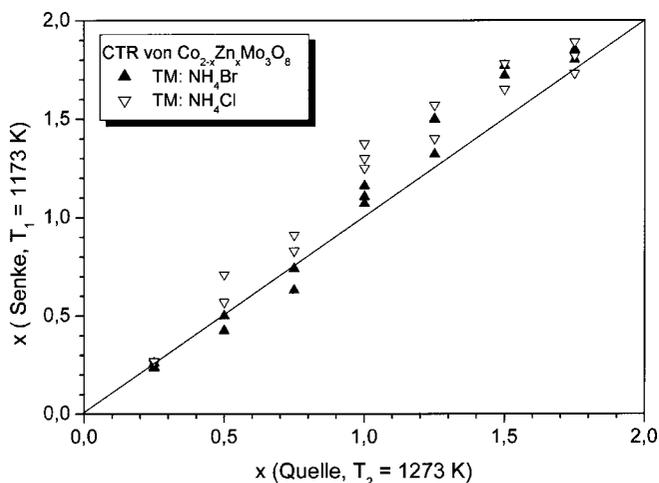


Abb. 4 Anreicherungs-/Abreicherungsdiagramm für den Chemischen Transport von  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$  mit  $\text{NH}_4\text{X}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ )

bildung 4) zeigen an, dass keine Veränderung des Co:Zn-Verhältnisses zwischen Auflösungs- und Abscheidungsraum (Quelle und Senke,  $T_2$  und  $T_1$ ) beobachtet wird. Punkte oberhalb der Linie weisen auf eine Verschiebung zu zinkreicheren (cobaltärmeren) Zusammensetzungen hin, solche unterhalb auf Zinkanreicherung (Cobaltanreicherung). Wie ersichtlich, beobachtet man mit dem Transportmittel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ausgehend von nahezu allen Ausgangsbodenkörperzusammensetzungen eine geringe (maximal  $\Delta x = 0.3$ ), aber signifikante Verschiebung zu höheren Zinkgehalten (geringeren Cobaltgehalten), während mit  $\text{NH}_4\text{Br}$  bei Ausgangszusammensetzungen  $x < 1$  keine signifikante Änderung nachweisbar ist, während bei  $x > 1$  ähnliches Verhalten wie mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  beobachtet wird, also eine geringe Verschiebung zu zinkreicheren Zusammensetzungen.

Im Fall eines einphasigen Bodenkörpers tritt, aufgrund der unterschiedlichen Gasphasenlöslichkeit der Metallkomponenten (hier Zink und Cobalt), im Verlaufe des Transportes eine sukzessive Verschiebung der Zusammensetzungen von Bodenkörper und Abscheidungsprodukt ein. Liegt hingegen ein mehrphasiger Gleichgewichtsbodenkörper im Auflösungsraum vor, wird im Verlaufe des Transportes eine bestimmte Zusammensetzung abgeschieden. Falls eine sukzessive Verschiebung der Zusammensetzungen auftritt, kann sie im Experiment vernachlässigt werden, wenn bei Versuchende der Ausgangsbodenkörper immer noch im großen Überschuss zu den Abscheidungsprodukten vorliegt, was bei den von uns gewählten Transportbedingungen gewährleistet war.

Modellrechnungen zum Chemischen Transport (insbesondere zuverlässige Voraussagen zur Cobalt- bzw. Zink-An/Abreicherungs) sind im hier untersuchten System zur Zeit nicht möglich, da die komplexen Koexistenzbeziehungen der Phasen im quaternären System  $\text{Co}/\text{Zn}/\text{Mo}/\text{O}$  nur sehr unzureichend bekannt sind und für die Verbindungen  $\text{M}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  ( $M = \text{Co}, \text{Zn}$ ) z. T. nur abgeschätzte bzw. für die Mischkristalle  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$  gar keine thermodyna-

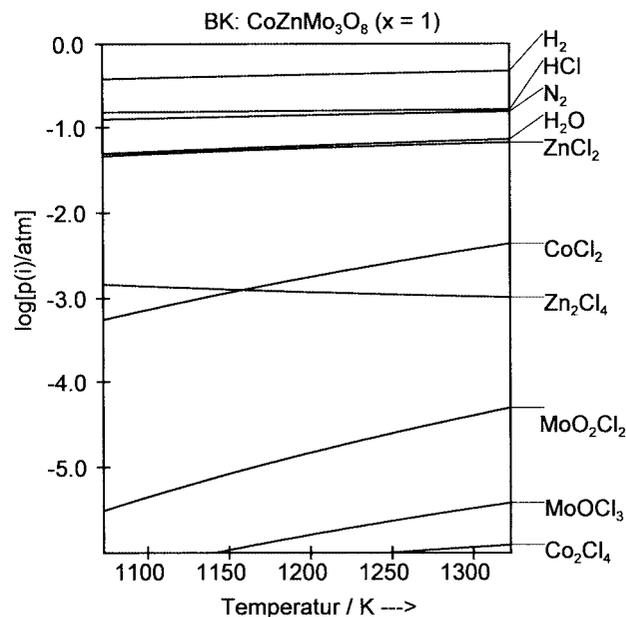
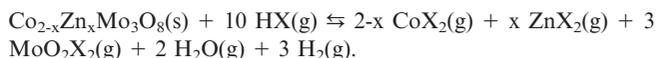


Abb. 5 Gasphasenzusammensetzung über einem  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ -Bodenkörper ( $x = 1$ ), Transportmittel  $\text{NH}_4\text{Cl}$

mische Daten vorliegen. Trotzdem lassen sich anhand von Überschlagsrechnungen und aus den Untersuchungen zum Chemischen Transport der ternären Randphasen [6, 7] der Mischkristallreihe einige Aussagen zum Transportmechanismus und zu den für den Transportvorgang wesentlichen Gasteilchen treffen. Wie dem Ergebnis einer solchen Überschlagsrechnung zur Gasphasenzusammensetzung über einem  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ -Bodenkörper ( $x = 1$ , Transportmittel  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) in Abbildung 5 entnommen werden kann, sind die für den Transport der Metalle wesentlichen Gasteilchen  $\text{CoCl}_2(\text{g})$ ,  $\text{ZnCl}_2(\text{g})$  bzw.  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ . Da der Sauerstoffpartialdruck durch den koexistierenden Bodenkörper bei niedrigen Werten festgelegt ist, erfolgt der Sauerstofftransport über die Gasphase neben  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$  hauptsächlich über  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , das durch Reaktion des Transportmittels  $\text{NH}_4\text{X}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) mit dem Bodenkörper gebildet wird. Setzt man  $\text{X}_2$  als Transportmittel ein, kann der beobachtete Transport nur durch das Vorhandensein von Feuchtigkeitsspuren erklärt werden. Wird bei  $T_1$  nur der Mischkristall abgeschieden, lässt der Transportvorgang durch eine formale Gleichung beschreiben:



Allgemein tritt bei der Einstellung des Bodenkörper-Gasphase-Gleichgewichtes nach Transportmittelzugabe und Aufheizen auf  $T_2 = 1273 \text{ K}$  eine Verschiebung der Bodenkörperzusammensetzung auf (inkongruente Auflösung), unter anderem durch die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . Dabei ist zu vermeiden, dass sich die Zusammensetzung in einen sauerstoffärmeren Koexistenzraum (mit niedrigerem Sauerstoffkoexistenzdruck und als Folge deutlich geringerer Gaspha-

senlöslichkeit von Molybdän) verschiebt, was durch die Vorlage eines Ausgangsbodenkörpers mit geringem Sauerstoffüberschuss (entsprechend Co:Zn:Mo:O wie  $2-x : x : 3 : 8.1$ ) gewährleistet wird.

Wie gezeigt wurde, ist durch die Wahl geeigneter experimenteller Parameter die Abscheidung von  $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$  in einkristalliner Form bei guter Reproduzierbarkeit möglich, wobei die Zusammensetzung der Abscheidungsprodukte durch die vorgelegten Ausgangszusammensetzungen gesteuert werden kann. Die für das spezielle System gewählten experimentellen Bedingungen sind zwar aufgrund der in der Regel unterschiedlichen Koexistenzverhältnisse nicht sofort auf andere analoge Systeme  $\text{M}_{2-x}\text{M}'_x\text{Mo}_3\text{O}_8$  übertragbar, liefern aber wichtige Hinweise für die Auswahl geeigneter Parameter zur Darstellung weiterer Mischkristalle durch Chemischen Transport.

## Literatur

- [1] W. H. McCarroll, L. Katz, R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 410.
- [2] D. Bertrand, H. Kerner-Czeskleba, *J. Physique* **1975**, *36*, 379.
- [3] S. P. McAlister, P. Strobel, *J. Magnetism Magnetic Mat.* **1983**, *30*, 340.
- [4] F. Varret, H. Czeskleba, F. Hartmann-Boutron, P. Imbert, *J. Physique* **1972**, *33*, 549.
- [5] P. Strobel, Y. Le Page, *J. Crystal Growth* **1983**, *61*, 329.
- [6] T. Söhnel, W. Reichelt, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1190.
- [7] U. Steiner, S. Daminova, W. Reichelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2541.
- [8] T. Maruyama, Y. Saito, *Denki Kagaku* **1990**, *58*, 498.
- [9] J. Rodriguez-Carvajal, *Program Fullprof 2000*, Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS).