Zur Kristallstruktur von $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$

On the Crystal Structure of $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$

T. Gressling, Hk. Müller-Buschbaum*

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstraße 40, D-24098 Kiel

Herrn Prof. Dr. Robert Kosfeld zum 70. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **50b**, 1513–1516 (1995); eingegangen am 25. Mai 1995

Cerium, Tungsten, Oxygen, Crystal Structure

Single crystals of $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ have been prepared by crystallisation from molten mixtures of WO_3 and CeO_2 . The compound shows monoclinic symmetry, $a = 7.813(4)$, $b = 11.720(2)$, $c = 11.586(3)$, $\beta = 109.36(3)^\circ$, $Z = 4$, and is isotypic to $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$, but shows large differences of the atomic coordinates especially of oxygen. The crystal structure of $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ is characterized by $\text{W}(1)\text{O}_4$ tetrahedra, square $\text{W}(2)\text{O}_5$ pyramids and a distorted capped trigonal prism of oxygen around cerium. The decrease of the oxidation states of Ce^{4+} or W^{6+} was proved by thermogravimetric and magnetic measurements as well as by calculations of the Coulomb terms of lattice energy.

Einleitung

Im System Ce_2O_3 – WO_3 wurden acht Phasen mit den Zusammensetzungen $3 \text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$, $3 \text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{WO}_3$, $\alpha\text{-Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$, $\beta\text{-Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$, $\alpha\text{-Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{WO}_3$, $\beta\text{-Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{WO}_3$, $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{WO}_3$ und $2 \text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{WO}_3$ [1] gefunden. Hiervon sind die Hochtemperatur-(β -)Phasen metastabil. Substanzen der Formel $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{WO}_3 = \text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ sind seit langem bekannt [2–8] und wurden mit Ausnahme von $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ [5] mikrokristallin dargestellt und mit Pulvertechniken röntgenographisch untersucht. Die bisher einzige Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen erfolgte an $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$. Für $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ blieb es bei der Bestimmung der Gitterkonstanten an Einkristallen [3]. Etwa 20 Jahre später [4] und erneut in der jüngeren Zeit [1] wurde die Isomorphie zu $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ durch Vergleich der Röntgen-Beugungsspektren festgestellt. Die Lanthanoid-Oxowolframate der Zusammensetzung $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ wurden ferner bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften ausführlich untersucht. Es interessierten die elektrische Leitfähigkeit, die magnetischen Eigenschaften, ihr Lumineszenzverhalten und die thermodynamischen Daten. Ausführliche Literatur hierzu findet sich in [9].

Es ist bemerkenswert, daß davon ausgegangen wird, daß bei der Synthese von $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ aus dem Oxid des vierwertigen Cers und WO_3 ein Cer(III)-Wolframat entsteht. Dieser Gesichtspunkt und die Bestimmung der exakten Kristallparameter ist der Gegenstand vorliegender Untersuchung.

Experimenteller Teil

Zur Darstellung von $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ -Einkristallen wurden WO_3 (Merck, reinst) und CeO_2 (Auer Remy, 99,9 %) im molaren Verhältnis 1,5:1 innig vermengt und in einem Korundschiffchen mit 10 °/min bis auf 1550 °C (Nabertherm-Hochtemperaturofen HT04/17) aufgeheizt. Der Schmelzpunkt von $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ wurde mit einer Netzsch-Differentialthermoanalyse (STA 429) zu 1070 °C bestimmt. Dieser Wert stimmt mit den älteren Angaben [1] überein. Während der Abkühlphase mit 3 °/min kristallisieren unterhalb des Schmelzpunktes zitronengelbe, pyramidenförmige Kristalle aus, die mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) unter Anwendung standardfreier Meßtechnik analytisch untersucht wurden. Das Verhältnis Ce:W beträgt bei standardfreier Auswertung 2,5:3. Mit Weissenberg-Aufnahmen und Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die kristallographischen Daten bestimmt. Tab. I gibt diese in Verbindung mit den Meßdaten wieder. Mit dem Programm SHELXS-86 [10] wurden die Schweratomlagen und mit SHELXL-93 [11] die Positionen von Sauerstoff ermittelt, sowie mit letz-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Hk. Müller-Buschbaum.

Tab. I. Kristallographische Daten und Meßbedingungen für $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ mit Standardabweichungen in Klammern.

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{C}_{2h}^6\text{-C2/c}$
Gitterkonstanten [Å]	$a = 7,813(4)$ $b = 11,720(2)$ $c = 11,586(3)$ $\beta = 109,36(3)^\circ$
Zellvolumen [Å ³]	$V = 1000,9(3)$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD 4
Korrekturen	Polarisations-, Lorentz-faktor, Absorptionskorr. DIFABS [25]
2 θ -Bereich [°]	6,52–79,85
Variable Meßzeit [s]	2–90
Meßmodus	$\Omega/2\theta$
Gemessene Reflexe	3126
Symmetrieunabhängige Reflexe	2915
Reflexe ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	2597
Parameter (anisotrop)	79
Gütefaktoren (anisotrop)	$R1 = 0,070$ (alle Reflexe) $wR2 = 0,163$ $R1 = 0,064$ ($F_o > 4\sigma(F_o)$)

Tab. II. Atomparameter und äquivalente Temperaturfaktoren [pm^2] $\times 10^4$ für $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ mit Standardabweichungen in Klammern. In der Raumgruppe $\text{C}_{2h}^6\text{-C2/c}$ sind folgende Punktlagen besetzt:

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Ce	8f	0,3212(1)	0,3734(1)	0,4048(1)	20(1)
W(1)	4e	0,0	0,1184(1)	0,25	32(1)
W(2)	8f	0,1543(1)	0,3547(1)	0,0479(1)	27(1)
O(1)	8f	0,0129(2)	0,0404(1)	0,3874(1)	51(2)
O(2)	8f	0,1915(2)	0,2056(1)	0,2781(1)	104(3)
O(3)	8f	0,0717(2)	0,3008(1)	0,4620(1)	72(2)
O(4)	8f	0,2184(2)	0,4265(2)	0,1915(1)	97(3)
O(5)	8f	0,1383(2)	0,5370(1)	0,4402(1)	74(2)
O(6)	8f	0,3831(2)	0,2858(1)	0,0765(1)	82(2)

Tab. III. Interatomare Abstände [Å] für $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ mit Standardabweichungen in Klammern.

W(1)–O(2)	1,751(1) (2 $\times$)	Ce–O(3)	2,412(1)
W(1)–O(1)	1,809(1) (2 $\times$)	Ce–O(4)	2,414(1)
		CeO(2)	2,462(1)
W(2)–O(5)	1,755(1)	Ce–O(6)	2,471(1)
W(2)–O(4)	1,782(1)	Ce–O(5)	2,505(1)
W(2)–O(3)	1,843(1)	Ce–O(1)	2,514(1)
W(2)–O(6)	1,888(1)	Ce–O(3)	2,528(1)
W(2)–O(6)	2,143(1)	Ce–O(1)	2,535(1)

terem die Parameter verfeinert. Tab. II stellt die endgültigen Werte zusammen. Mit diesen Daten berechnen sich die in Tab. III wiedergegebenen interatomaren Abstände.

Alle Rechnungen wurden auf einer IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [12, 13] erstellt*.

Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse von $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ -Einkristallen bestätigt die früher bereits festgestellte Isotypie zu $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$. Zwischen beiden Substanzen bestehen aber erhebliche Unterschiede in den Lageparametern der Sauerstoffionen, die eine gegenseitige Zuordnung unmöglich machen. Um Verwechslungen zu vermeiden wird hier zunächst die Kristallstruktur von $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ beschrieben. Die Abb. 1 a bis 1 c geben die Koordinationspolyeder um W(1), W(2) und Ce wieder.

Abb. 1. Koordinationspolyeder von Sauerstoff um a) W(1), b) W(2) und c) Ce in $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$.

Es wird deutlich, daß W(1) (Abb. 1a) tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert ist. Auch die Sauerstoffumgebung von W(2) weicht von der üblichen oktaedrischen ab. Das in Abb. 1b dargestellte verzerrte Polyeder kann als tetragonale Pyramide aufgefaßt werden. Diese fünffache Koordination wurde bereits früher vereinzelt an Oxo-wolframaten beobachtet. Als Beispiele seien genannt: Ln_2WO_6 [14, 15], $\text{Ln}(\text{WO}_4)\text{OH}$ [16], W_5O_{14} [17], $\text{K}_4\text{Zn}(\text{WO}_4)_3$ [18] und $\text{K}_4[\text{W}_5\text{O}_{14}]$ [19].

Die Umgebung von Ce, ist unregelmäßig (Abb. 1c), erinnert jedoch an ein trigonales Prisma mit zwei überkappten Rechteckflächen.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 401920 angefordert werden.

Abb. 2. Perspektivische Darstellung der Polyederverknüpfung in $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$. Tetraeder um W(1) ohne Schraffur, tetragonale Pyramiden um W(2) mit Schraffur. Großes Ellipsoid = Cer, offene Kugeln = Sauerstoff. Die Abmessungen der Elementarzelle sind eingezeichnet.

Abb. 2 zeigt, daß die WO_4 -Tetraeder im Kristallverband isoliert zueinander auftreten, während die quadratischen Pyramiden über eine Kante zu W_2O_8 -Baupruppen verknüpft sind.

An $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ [5] wurde gezeigt, daß dessen Kristallstruktur vom Scheelit abgeleitet werden kann. Wie bereits erwähnt wurde, ist ein direkter Vergleich von $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ mit $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ durch die starken Abweichungen der Atomkoordinaten erschwert. Die Abstände in den Polyedern $\text{W}(1)\text{O}_4$, $\text{W}(2)\text{O}_5$ und LnO_8 sind jedoch vergleichbar und bezüglich der Unterschiede zwischen den Ionenradien von Ce^{3+} und Eu^{3+} in der erwarteten Größenordnung. $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ ist ebenfalls eine Variante der Scheelit-Struktur.

Die Oxidationszahlen des Cers bzw. Wolframs bedürfen einer Diskussion. Bereits in einer früheren Arbeit [8] wurde darauf hingewiesen, daß $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$, welches einerseits an Luft aus CeO_2 und WO_3 , andererseits unter Luftausschluß aus CeO_2 , Wolfram und WO_3 erhalten wurde, röntgenographisch ununterscheidbar war. Dies galt als Beweis für die Erniedrigung der Oxidationsstufe des Cers von Ce^{4+} auf Ce^{3+} . In einer wesentlich älteren Arbeit von Tammann [2] wurde bereits vermerkt, daß beim Erhitzen von CeO_2 mit WO_3

Sauerstoff abgespalten wird. Mit Blick auf die Reaktionsgleichung $2 \text{CeO}_2 + 3 \text{WO}_3 = \text{Ce}_2(\text{WO}_3)_4 + 1/2 \text{O}_2$ wird deutlich, daß durch den Verlust eines Sauerstoffs die Oxidationszahlen von Ce^{4+} oder W^{6+} erniedrigt werden müssen. Diese Beobachtung wurde mit eigenen Versuchen anhand von thermogravimetrischen Messungen quantitativ untersucht. Hierzu mußte zunächst sichergestellt sein, daß die eingesetzten Oxide CeO_2 und WO_3 unter gleichen Bedingungen keine Gewichtsveränderungen zeigen. Beim Erhitzen von innigen Gemengen von $\text{CeO}_2:\text{WO}_3 = 2:3$ bis über den Schmelzpunkt (1070°C) der Oxidmischung wird ab 700°C ein Gewichtsverlust beobachtet, der bei 1050°C beendet ist. Dieser sollte nach obiger Reaktionsgleichung 1,54 Gew.% betragen. Der gemessene Wert beträgt 1,37% und ist somit etwas niedriger als erwartet. Auf Sauerstoff umgerechnet bedeutet dies ein Entweichen von 0,89 O. Damit ist zwar sichergestellt, daß zur Wahrung der Elektroneutralität die beiden Metallionen nicht mehr in der ursprünglichen Wertigkeit vorliegen können, es kann jedoch nicht entschieden werden, ob die Oxidationszahlen von Cer und/oder von Wolfram erniedrigt werden.

Ein Kriterium für Abweichungen von den Oxidationszahlen Ce^{4+} oder W^{6+} ist das magnetische Verhalten von $\text{Ce}_2(\text{WO}_3)_4$. Paramagnetismus weist auf Ce^{3+} ($4f^1$) oder W^{5+} ($5d^1$) hin. Magnetische Messungen im Temperaturbereich von 100 bis 600 K (Faraday-Methode) ergeben keine lineare Abhängigkeit von $1/\chi$ über T. Bereits vorliegende Messungen der Literatur [20, 21] wurden mit ferromagnetischen Anteilen interpretiert und mit Hilfe der Beziehung $1/\chi_{\text{Mol}} = (T - \theta_p)/C - \theta_b^2/C \cdot (T - \theta)$ ein Wert von $2,45 \mu_B$ ermittelt. Dieser stimmt gut mit dem für Ce^{3+} erwarteten von $2,54 \mu_B$ überein.

Berechnungen der Coulomb-Terme der Gitterenergie nach dem MAPLE-Konzept [22, 23] zeigen bei vorsichtiger Interpretation einen Vorzug der Oxidationsstufe Ce^{3+} neben W^{6+} . Andere denkbare Ladungsverteilungen beeinträchtigen die Ausgewogenheit der MAPLE-Werte [24].

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit wertvollen Sachmitteln.

- [1] M. Yoshimura, F. Sibieude, A. Rouanet, M. Foex, J. Solid State Chem. **16**, 219 (1976).
- [2] G. Tammann, F. Westerhold, Z. Anorg. Allg. Chem. **149**, 35 (1925).
- [3] J. B. Nelson, J. H. Mc. Kee, Nature **158**, 753 (1946).
- [4] R. E. Mac Donald, M. J. Vogel, J. W. Brookman, IBM J. Res. Develop. **6**, 363 (1962).
- [5] D. H. Templeton, A. Zalkin, Acta Crystallogr. **16**, 762 (1963).
- [6] H. J. Borchardt, J. Chem. Phys. **39**, 504 (1963).
- [7] K. Nassau, H. L. Levinstein, G. M. Loiacono, J. Phys. Chem. Solids **26**, 1805 (1965).
- [8] L. H. Brixner, A. B. Sleight, Mat. Res. Bull. **8**, 1269 (1973).
- [9] Gmelin, Handbook of Inorganic Chemistry, 8th Edition, Tungsten Suppl. Vol. B5 (1984).
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for the Solution of Crystal Structures, Göttingen (1986).
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Determination, Göttingen (1993).
- [12] C. K. Johnson, ORTEPII, Rep. ORNL-5138 Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, TN, (1976).
- [13] K.-B. Plotz, Dissertation, Universität Kiel (1982).
- [14] V. A. Efremov, A. V. Tyulin, Kristallografiya **32**, 371 (1987).
- [15] T. M. Polyanskaya, S. V. Borisov, N. V. Belov, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **193**, 83 (1970).
- [16] R. F. Klevtsova, S. V. Borisov, Kristallografiya **14**, 904 (1969).
- [17] I. J. McColm, R. Steadman, S. J. Wilson, J. Solid State Chem. **23**, 33 (1978).
- [18] R. F. Klevtsova, I. V. Ivannikova, P. V. Klevtsov, Kristallografiya **24**, 257 (1979).
- [19] R. Hoppe, T. Betz, J. Alloys Comp. **105**, 87 (1985).
- [20] N. Dar, H. B. Lal, Z. Naturforsch. **34a**, 892 (1979).
- [21] B. K. Verma, H. B. Lal, J. Phys. C **11**, 5035 (1978).
- [22] R. Hoppe, Angew. Chem. **78**, 52 (1966).
- [23] R. Hoppe, Adv. Fluor. Chem. **6**, 387 (1970).
- [24] Th. Gressling, Dissertation, Univ. Kiel (1995).
- [25] N. Walker, D. Stuart, Acta Crystallogr. **A39**, 158 (1983).