Synthese und Kristallstruktur von $(\text{Cu,Fe})_{3,63}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ Ein Oxometallat mit eindimensional flächenverknüpften Oktaederketten

Synthesis and Crystal Structure of $(\text{Cu,Fe})_{3,63}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

An Oxometallate Showing One-Dimensional Chains of Face Sharing Octahedra

O. Sedello, Hk. Müller-Buschbaum*

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

Z. Naturforsch. **51b**, 90–94 (1996); eingegangen am 20. Juni 1995

Copper, Iron, Molybdenum, Oxide, Crystal Structure

Single crystals of $(\text{Cu,Fe})_{3,63}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ have been prepared by crystallisation from melts. X-ray investigations lead to orthorhombic symmetry, space group $D_2^4-P2_12_12_1$, $a = 5.0952(8)$, $b = 10.637(2)$, $c = 17.881(3)$ Å, $Z = 4$. $(\text{Cu,Fe})_{3,63}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ is isotypic to $\text{Cu}_{3,85}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ or $(\text{Cu,Zn})_{3,75}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Molybdenum shows tetrahedral coordination by oxygen. Cu^+ and Fe^{2+} are probably distributed statistically over four different point positions. Interesting features of the crystal structure are one-dimensional chains of face shared $(\text{Cu,Fe})\text{O}_6$ octahedra.

1. Einleitung

Verbindungen des Typs $\text{Cu}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{Mo}_2\text{O}_8$ mit $\text{M}^{\text{III}} = \text{Lanthanoide}$ und Indium wurden intensiv untersucht. Die älteren Arbeiten an mikrokristallinem Material berichten über eine Abhängigkeit des Strukturtyps vom Ionenradius des dreiwertigen Elements. So gibt es orangerote, orthorhombisch kristallisierende Pulver von $\text{CuLaMo}_2\text{O}_8$ [1], gelbgrüne, orthorhombisch kristallisierende Substanzen für $\text{CuLnMo}_2\text{O}_8$ mit $\text{Ln} = \text{La-Er}$ [1] und schwarze, monoklin kristallisierende Präparate für $\text{CuLnMo}_2\text{O}_8$ mit $\text{Ln} = \text{Tm-Lu}$ [1]. In neuerer Zeit wurden die Verbindungen $\text{CuLnMo}_2\text{O}_8$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ [2], $\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$ [3], $\text{Ln} = \text{Eu, Ho}$ [4] und $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb}$ [5, 6]) einkristallin dargestellt, die im gelbgrünen, orthorhombischen Strukturtyp kristallisieren. Mo^{VI} ist stets tetraedrisch durch O^{2-} koordiniert. Eine Ausnahme von der tetraedrischen Koordination wurde an $\text{CuInMo}_2\text{O}_8$ [7] beobachtet. Diese Substanz ist mit LiFeW_2O_8 [8–10] isotyp und zeigt Mo^{VI} in oktaedrischer Koordination.

Kupfer-Lanthanoid-Oxomolybdate mit einer Abweichung von der Zusammensetzung CuMMo_2O_8 sind selten. Bekannt sind $\text{Cu}_6\text{La}_4(\text{MoO}_4)_9$ [11],

$(\text{Cu,Zn})_{3,75}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [12] und $(\text{Cu,Co})_{3,75}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [13].

Eigene Untersuchungen befaßten sich mit der Darstellung von $\text{CuFeMo}_2\text{O}_8$, welches jedoch mit den bisher üblichen Methoden nicht erhalten werden konnte. Stattdessen bildete sich $(\text{Cu,Fe})_{3,63}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, über dessen kristallchemische Eigenschaften der folgende Beitrag berichtet.

2. Darstellung von $(\text{Cu,Fe})_{3,63}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ mit röntgenographischer Untersuchung an Einkristallen

Zur Darstellung von $(\text{Cu,Fe})_{3,63}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ wurden Cu_2O (dargestellt durch Komproportionierung von Cu-Pulver (Merck reinst) und CuO (Merck p.a.) bei 800°C unter Argonatmosphäre), Fe_2O_3 (Merck, 99%, p.a.) und MoO_3 (Merck reinst) im Verhältnis 1:1:10 innig vermengt. Zur Vermeidung der Oxidation von Cu_2O wurde das Ausgangsgemenge in verschlossenen Kupfer-Ampullen erhitzt, die ihrerseits durch eine Argonatmosphäre vor Verzunderung geschützt wurden. Der Reaktionsansatz wurde bei 950°C 7 d getempert und anschließend die Temperatur mit 30°C/h abgesenkt. Aus dem nicht homogenen Reaktionsprodukt (MoO_3 -Überschuß) wurden stäbchenförmige, schwarze Einkristalle isoliert, die gegen Luft und Feuchtigkeit beständig waren. Die halbquantitative Analyse mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) führte unter standardfreier Meßtechnik zu einem Verhältnis der

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Müller-Buschbaum.

Tab. I. Kristallographische Daten und Meßparameter für $(\text{Cu,Fe})_{3,63}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ mit Standardabweichungen in Klammern.

Kristallsystem	orthorhombisch
Auslöschungen	$hkl, 0kl, h0l, h00$ alle $h00, 00k, 00l$ je mit $2n$
Raumgruppe	$D_2^4\text{-P}2_12_12_1$ (No. 19)
Gitterkonstanten	$a = 5,0952(8)$ $b = 10,637(2)$ $c = 17,881(3)$
Zellvolumen [$\text{\AA}^3$]	969,1(3)
Zahl der Formeleinheiten	4
Diffraktometer	Siemens AED2
Strahlung/Monochromator	MoK α /Graphit
Korrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktor
Absorptionskorrektur	EMPIR [30]
Extinktionskoeffizient	0,00032(4)
Meßbereich (θ)	$2,98\text{--}40,03^\circ$
Gemessene Reflexe	12004
Symmetrieunabhängige Reflexe	6017
Reflexe für $I > 2\sigma(I)$	3388
Anzahl der Parameter (anisotrop)	174
Gütefaktoren	
3427 Reflexe	$R1 = 0,121, wR2 = 0,115$
3388 Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,058, wR2 = 0,101$

Elemente Cu:Fe:Mo von 1:1:2,8. Die kristallographischen Daten wurden mit Hilfe von Drehkristall-, Weissenbergaufnahmen und Vierkreisdiffraktometermessung ermittelt und sind in Tab. I zusammengestellt. Die systematischen Auslö-

Tab. III. Interatomare Abstände [$\text{\AA}$] für $(\text{CuFe})_{3,63}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ mit Standardabweichungen in Klammern.

Mo1–O8	1,751(4)	Mo3–O2	1,762(3)
–O10	1,784(3)	–O11	1,766(3)
–O3	1,786(3)	–O9	1,772(3)
–O7	1,810(3)	–O6	1,797(3)
Mo2–O12	1,764(3)	M(3)–O7	1,987(3)
–O5	1,782(3)	–O9	2,082(3)
–O1	1,788(3)	–O6	2,087(3)
–O4	1,826(3)	–O4	2,090(3)
		–O10	2,097(3)
M(1)–O1	1,996(3)	–O11	2,162(3)
–O8	2,020(4)		
–O12	2,229(3)	M(4)–O3	2,062(3)
–O12	2,245(4)	–O3	2,067(3)
–O7	2,337(3)	–O5	2,070(4)
–O8	2,744(4)	–O5	2,101(4)
		–O2	2,120(3)
M(2)–O1	2,009(3)	–O2	2,123(3)
–O6	2,073(3)		
–O4	2,143(3)		
–O11	2,203(3)	M(4)–M(4)	2,5476(4)
–O10	2,358(3)		
–O9	2,582(3)		

schungen führten zur Raumgruppe $D_2^4\text{-P}2_12_12_1$. Mit dem Programm SHELXS-86 [14] wurden die Position der Schweratome und mit dem Programm SHELXL-93 [15] die Lageparameter der Sauerstoffpositionen bestimmt. Die verfeinerten Werte sind in Tab. II aufgeführt. Aus diesen Daten berechnen sich die in Tab. III zusammengestellten interatomaren Abstände.

Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$), isotrope Äquivalenz- und anisotrope Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2$] ($\times 10^3$).

Atom	x	y	z	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mo1	2302(1)	138(1)	6033(1)	12(1)	11(1)	13(1)	13(1)	– 2(1)	1(1)	–2(1)
Mo2	2228(1)	4655(1)	5843(1)	11(1)	12(1)	12(1)	12(1)	1(1)	–1(1)	–1(1)
Mo3	2737(1)	2334(1)	8098(1)	11(1)	10(1)	12(1)	10(1)	0(1)	0(1)	1(1)
M(1)	2679(1)	7387(1)	9376(1)	25(1)	21(1)	21(1)	37(1)	9(1)	–6(1)	3(1)
M(2)	2599(2)	8770(1)	7929(1)	28(1)	14(1)	50(1)	26(1)	–23(1)	4(1)	–3(1)
M(3)	2520(1)	5492(1)	7682(1)	17(1)	19(1)	21(1)	19(1)	4(1)	0(1)	0(1)
M(4)*	3947(2)	7498(1)	4997(1)	16(1)	35(1)	11(1)	10(1)	1(1)	2(1)	3(1)
O1	532(5)	8723(3)	8885(2)	16(1)	14(1)	15(1)	23(1)	10(1)	–1(1)	7(1)
O2	3572(5)	2420(3)	9053(2)	18(1)	28(1)	13(1)	16(1)	– 2(1)	–2(1)	–4(1)
O3	1466(6)	8786(3)	5490(2)	16(1)	22(1)	17(1)	13(1)	– 2(1)	2(1)	–5(1)
O4	4228(6)	4914(3)	6676(2)	20(1)	18(1)	26(1)	20(1)	0(1)	3(1)	5(1)
O5	1397(7)	6121(3)	5424(2)	24(1)	46(1)	17(1)	19(1)	– 1(1)	2(1)	–1(1)
O6	4496(6)	7189(3)	7520(2)	17(1)	12(1)	14(1)	24(1)	4(1)	5(1)	–6(1)
O7	9471(7)	955(3)	6404(2)	21(1)	29(1)	19(1)	16(1)	8(1)	3(1)	3(1)
O8	4269(7)	1187(3)	5528(2)	25(1)	22(1)	28(1)	23(1)	5(1)	–3(1)	–7(1)
O9	9336(6)	6012(3)	7021(2)	15(1)	20(1)	17(1)	18(1)	7(1)	–1(1)	0(1)
O10	4239(6)	9632(3)	6808(2)	17(1)	12(1)	24(1)	18(1)	– 3(1)	–3(1)	–4(1)
O11	838(6)	3638(2)	7814(2)	14(1)	16(1)	14(1)	15(1)	0(1)	–3(1)	4(1)
O12	4292(7)	3781(3)	5245(2)	23(1)	22(1)	28(1)	24(1)	–15(1)–	2(1)	3(1)

* Besetzungsfaktor 0,63.

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 [16, 17] erstellt*.

3. Diskussion der Ergebnisse

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß $(\text{Cu,Fe})_{3,63}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ zu $\text{Cu}_{3,85}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [18] bzw. zu $(\text{Cu,Zn})_{3,75}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [12] isotyp ist. Vor einer Diskussion der Besetzung der Metallpositionen und der Oxidationsstufen der Metalle zunächst einige notwendige Informationen zur Kristallstruktur. $\text{Mo}(1)$ – $\text{Mo}(3)$ zeigen die übliche tetraedrische Koordination durch Sauerstoff. Die Beschreibung der Polyeder um Kupfer und Eisen erfolgt hier unter Verwendung des Symbols M, da eine exakte Zuordnung beider Elemente auf die zu besetzenden Punktlagen wegen des sehr ähnlichen Streu-

vermögens gegenüber Röntgenstrahlen nicht möglich ist. Abb. 1a verdeutlicht, daß $\text{M}(1)$ eine MO_{5+1} -Koordination zugeschrieben werden kann, die sich von einer tetragonalen Pyramide ableitet, deren eine Dreiecksfläche von O^{2-} überkappt ist. Die Betrachtung der Sauerstoffumgebung von $\text{M}(2)$ führt unter Berücksichtigung von $\text{M}(2)$ –O-Abständen bis 2,2 Å zu einer tetraedrischen (Abb. 1b) und bei einer Erweiterung der Abstände bis auf 2,6 Å zu einer oktaedrischen (Abb. 1c) Koordination. Die für $\text{M}(1)$ und $\text{M}(2)$ gezeichneten Schwingungsellipsoide sind überhöht dargestellt. $\text{M}(3)$ und $\text{M}(4)$ weisen mit Abständen von 1,98–2,16 Å bzw. 2,06–2,12 Å eine oktaedrische Sauerstoffumgebung auf.

Ein interessantes Detail der Kristallstruktur ist in der Flächenverknüpfung von $\text{M}(4)\text{O}_6$ -Oktaedern zu erkennen. Hier handelt es sich jedoch nicht um M_2O_9 -Oktaderdoppel oder M_3O_{12} -Oktaedertripel, wie sie bei Edelmetall-Oxometallaten häufig vorkommen, sondern um die seltene eindimensionale Vernetzung zu ${}^\infty[\text{MO}_3]$ -Ketten, die sich längs [100] erstrecken.

Unendliche Ketten flächenverknüpfter Oktaeder wurden bisher nur in wenigen Oxiden beobachtet. Sie treten zum Beispiel in Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Ba}_6\text{Ln}_2\text{M}_4\text{O}_{15}$ mit $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Co}$ [19–26] und $\text{CdThMo}_3\text{O}_{12}$ [27] auf.

Die Verknüpfung der ${}^\infty[\text{MO}_3]$ -Ketten mit den in Abb. 1 wiedergegebenen Polyedern ist in Abb. 2

Abb. 1. Koordinationspolyeder von O^{2-} um a) $\text{M}(1)$, b) $\text{M}(2)$ (für $d_{\text{M-O}} \leq 2,2$ Å) und c) $\text{M}(2)$ (für $d_{\text{M-O}} \leq 2,6$ Å). Die Schwingungsellipsoide von $\text{M}(1)$ und $\text{M}(2)$ sind zweifach überhöht dargestellt.

Abb. 2. Perspektivische Darstellung der Verknüpfung von MoO_4 -Tetraedern („Igeldarstellung“, Kugel mit Kreuz = Mo), $\text{M}(1)\text{O}_6$ -Polyedern (unschraffiert), $\text{M}(2)\text{O}_6$ -Oktaedern (weite Schraffur), $\text{M}(3)\text{O}_6$ -Oktaedern (mittlere Schraffur) und ${}^\infty[\text{M}(4)\text{O}_3]$ -Ketten (enge Schraffur).

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 401977 angefordert werden.

dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die schraffierten $\text{M}(2)\text{O}_6$ -, $\text{M}(3)\text{O}_6$ - und die unschraffierten $\text{M}(1)\text{O}_6$ -Polyeder eine Tunnelstruktur aufbauen. Im Zentrum jedes Tunnels erstreckt sich längs $[100]$ eine $\frac{1}{\infty}[\text{MO}_3]$ -Kette, die über MoO_4 -Tetraeder mit den tunnelbildenden Polyedern verknüpft ist. Zur besseren Übersicht wurden die MoO_4 -Tetraeder in „Igelform“ dargestellt.

Aus den Synthesebedingungen in geschlossenen Kupferampullen ist zu schließen, daß Cu^+ - und Fe^{2+} -Ionen vorliegen. Cu^+ und Fe^{2+} unterscheiden sich im Streuvermögen gegenüber Röntgenstrahlen sehr wenig und können den Metallagen nicht eindeutig zugewiesen werden. Für die Verfeinerung der Parameter wurde somit von einer statistischen Verteilung von Kupfer und Eisen ausgegangen. Für die Festlegung der Oxidationsstufen beider Elemente muß jedoch berücksichtigt werden (vgl. Tab. II), daß die nicht vollbesetzte Lage $\text{M}(4)$ ein Defizit an positiver Ladung bedingt. Die Verfeinerung des Besetzungsfaktors von $\text{M}(4)$ führt zu einem Verlust von etwa einem Drittel der Metallionen, d.h., im Mittel ist in den $\frac{1}{\infty}[\text{MO}_3]$ -Ketten jedes dritte Oktaeder nicht besetzt. Eine Unterbesetzung auf den gleichen Metallpositionen wurde auch an den isotypen Stoffen $\text{Cu}_{3,85}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [18] und $(\text{Cu,Zn})_{3,75}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [12] beobachtet. In

$\text{Cu}_{3,85}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ wird der Verlust an positiver Ladung durch Erhöhung der Oxidationsstufe des Kupfers kompensiert. Dies erfolgt jedoch nach Ansicht der Autoren [18] nicht mit den Kupferionen der $\frac{1}{\infty}[\text{CuO}_3]$ -Oktaederketten, die in der Oxidationsstufe Cu^+ verbleiben. Bei der hier untersuchten Phase $(\text{Cu,Fe})_{3,63}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ kann auch Eisen an der Kompensation des Ladungsdefizits teilnehmen. Unabhängig davon, welche Metallionen partiell in höhere Oxidationsstufen überführt werden, errechnet sich unter Berücksichtigung der Unterbesetzung von $\text{M}(4)$ für die Lagen $\text{M}(1)$ – $\text{M}(4)$ eine mittlere Oxidationszahl von $(\text{Cu,Fe})^{1,65+}$. Berechnungen der Coulomb-Terme zur Gitterenergie nach dem MAPLE-Verfahren [28, 29] führen für die mittleren Oxidationsstufen $\text{M}^{1,5+}$ (alle Lagen mit $\text{Cu}^+:\text{Fe}^{2+} = 1:1$ besetzt) und $\text{M}^{1,65+}$ (Cu^+ oder Fe^{2+} sind partiell zu Cu^{2+} bzw. Fe^{3+} oxidiert) zu ausgeglichenen MAPLE-Werten, d.h., es ist auch mit dieser Methode nicht möglich, eine eindeutige Ladungsverteilung vorzunehmen.

Dank

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

-
- [1] A. P. Perepelitsa, V. N. Ishchenko, Z. M. Alekseeva, V. V. Fomenko, Russ. J. Inorg. Chem. **36**, 4 (1991).
 - [2] T. F. Krüger, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **609**, 55 (1992).
 - [3] T. F. Krüger, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **617**, 79 (1992).
 - [4] Hk. Müller-Buschbaum, H. Szillat, J. Alloys Comp. **204**, 231 (1994).
 - [5] Hk. Müller-Buschbaum, O. Sedello, J. Alloys Comp. **204**, 237 (1994).
 - [6] Hk. Müller-Buschbaum, O. Sedello, Z. Anorg. Allg. Chem. **620**, 647 (1994).
 - [7] T. F. Krüger, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 1227 (1993).
 - [8] R. F. Klevtsova, N. V. Belov, Sov. Phys. Crystallogr. **15**, 32 (1970).
 - [9] P. V. Klevtsov, R. F. Klevtsova, Sov. Phys. Crystallogr. **15**, 245 (1970).
 - [10] P. V. Klevtsov, A. V. Demenev, R. F. Klevtsova, Sov. Phys. Crystallogr. **16**, 440 (1971).
 - [11] T. Krüger, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **614**, 35 (1992).
 - [12] H. Szillat, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Naturforsch. **50b**, 247 (1995).
 - [13] H. Szillat, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Naturforsch. **50b**, 707 (1995).
 - [14] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program System for the Solution of Crystal Structures, Göttingen (1986).
 - [15] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Determination, Göttingen (1993).
 - [16] C. K. Johnson, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, TN (1965).
 - [17] K. B. Plötz, Dissertation, Univers. Kiel (1982).
 - [18] L. Katz, A. Kasenally, L. Kihlberg, Acta Crystallogr. **B27**, 2071 (1971).

- [19] I. Rüter, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **573**, 89 (1989).
- [20] I. Rüter, Hk. Müller-Buschbaum, Monatsh. Chem. **120**, 1069 (1990).
- [21] I. Rüter, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **585**, 82 (1990).
- [22] I. Rüter und Hk. Müller-Buschbaum, J. Less-Comm. Met. **162**, 175 (1990).
- [23] I. Rüter, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **588**, 97 (1990).
- [24] H. Mevs, Hk. Müller-Buschbaum, J. Less-Comm. Met. **157**, 173 (1990).
- [25] H. Mevs, Hk. Müller-Buschbaum, J. Less-Comm. Met. **158**, 147 (1990).
- [26] H. Mevs, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **584**, 114 (1990).
- [27] S. Launay, A. Rimsky, Acta Crystallogr. **B36**, 910 (1980).
- [28] R. Hoppe, Angew. Chem. **78**, 52 (1966).
- [29] R. Hoppe, Adv. Fluorine Chem. **6**, 387 (1972).
- [30] Psi-Scan Programm, Fa. Stoe & Cie, Darmstadt (1987).