Zur Kristallchemie von $\text{CuDyMo}_2\text{O}_8$ und $\text{CuYbMo}_2\text{O}_8$

On the Crystal Chemistry of $\text{CuDyMo}_2\text{O}_8$ and $\text{CuYbMo}_2\text{O}_8$

Hk. Müller-Buschbaum*, St. Gallinat

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

Z. Naturforsch. **51b**, 240–244 (1996); eingegangen am 18. Mai 1995

Copper, Rare Earth, Molybdenum Oxide, Crystal Structure

Single crystals of (I) $\text{CuDyMo}_2\text{O}_8$ and (II) $\text{CuYbMo}_2\text{O}_8$ have been prepared by crystallisation from melts. Both compounds crystallize with orthorhombic symmetry, space group D_{2h}^5 -Pbca with (I): $a = 10.195(1)$, $b = 9.721(2)$, $c = 14.563(3)$; (II): $a = 10.094(6)$, $b = 9.628(9)$, $c = 14.467(8)$ Å, $Z = 8$. The crystal structure is characterized by a triangular CuO_3 -polygon, a square antiprismatic coordination around the Rare Earth ions and the typical MoO_4 tetrahedra.

1. Einleitung

Aus der Kristallchemie der quaternären Kupfer(I)-Oxomolybdate sind solche der Bruttoformel $\text{CuLnMo}_2\text{O}_8$ intensiv untersucht worden. Ältere Arbeiten, die ausnahmslos an mikrokristallinem Material durchgeführt wurden, führten in Abhängigkeit vom Ionenradius der Lanthanoide zu drei Strukturtypen. Einer zeichnet sich durch orange-rot, orthorhombisch kristallisierendes Pulver von $\text{CuLaMo}_2\text{O}_8$ [1], ein zweiter durch gelbgrüne Substanzen mit orthorhombischer Symmetrie (z.B. $\text{CuLnMo}_2\text{O}_8$ mit $\text{Ln} = \text{La} - \text{Er}$ [1]) und ein dritter schließlich durch schwarze, monoklin kristallisierende Verbindungen (z.B. $\text{CuLnMo}_2\text{O}_8$ mit $\text{Ln} = \text{Tm} - \text{Lu}$ [1]) aus. An Einkristallen wurden nur $\text{CuLnMo}_2\text{O}_8$ mit $\text{Ln} = \text{Y}$ [2], $\text{Ln} = \text{Sm}$, Gd [3], $\text{Ln} = \text{Eu}$, Ho [4] und $\text{Ln} = \text{Pr}$, Nd , Tb [5, 6] untersucht, die im gelbgrünen, orthorhombischen Strukturtyp kristallisieren. Kristallchemisch interessant an diesen Stoffen sind quadratische LnO_8 -Antiprismen und die nahezu planaren CuO_3 -Polygone.

In den genannten Verbindungen ist Molybdän tetraedrisch von O^{2-} koordiniert. Ausnahmen hiervon wurden an $\text{CuInMo}_2\text{O}_8$ [7] und $\text{CuSbMo}_2\text{O}_8$ [8] beobachtet. Diese Substanzen zeigen Mo^{VI} in der selteneren oktaedrischen Sauerstoffkoordination. Es sei vermerkt, daß $\text{CuInMo}_2\text{O}_8$ isotyp zu

LiFeW_2O_8 [9–11] ist. Die Kristallstruktur des LiFeW_2O_8 -Typs leitet sich durch Substitution der zweiwertigen Metallionen der Wolframit-Struktur $((\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4)$ [12, 13] gegen ein- und dreiwertige ab. Ebenfalls Varianten der Wolframit-Struktur sind Verbindungen der Formel NaMW_2O_8 ($\text{M} = \text{Fe}$, Sc , Ga und In) [14] und LiYbW_2O_8 [15].

In der älteren Literatur [1] war $\text{CuYbMo}_2\text{O}_8$ anhand von röntgenographischen Untersuchungen des mikrokristallinen Materials monoklin beschrieben worden. Alle Ionen mit einem Radius $> R_{\text{Tm}}^{3+}$ kristallisieren dagegen orthorhombisch, so daß von Interesse war, diesen Symmetriewechsel anhand von Einkristalluntersuchungen zu überprüfen.

2. Darstellung von (I) $\text{CuDyMo}_2\text{O}_8$ - und (II) $\text{CuYbMo}_2\text{O}_8$ -Einkristallen und deren röntgenographische Untersuchung

Differentialthermoanalytische Untersuchungen (NETZSCH, Simultaneous Thermal Analyser STA 429 mit Data Acquisition System 414) der Ausgangsgemenge von Cu_2O (nach BRAUER [16]), Dy_2O_3 bzw. Yb_2O_3 (Auer Remy, 99,9%) und MoO_3 (Merck, reinst) zeigen beim Aufheizen von $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Dy}_2\text{O}_3:4\text{MoO}_3$ bei 905°C und für $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Yb}_2\text{O}_3:4\text{MoO}_3$ bei 607°C endotherme Effekte, die das Aufschmelzen der Substanzgemenge anzeigen. Abkühlkurven lassen trotz langsamer Temperaturführung starke Übersättigungseffekte erkennen. So kristallisiert (I) erst bei 734°C und (II) bei 530°C aus. Für die Darstellung von Einkristallen wurden die Reaktionsgemische in geschlossenen Cu-Ampullen zunächst bis zum

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Müller-Buschbaum.

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	D_{2h}^{15} –Pbca (Nr. 61)
Strahlung/Monochromator	Mo–K α /Graphit
θ -Bereich	2,8–35,0°
Meßmodus	$\Omega/2\theta$ -Scan
Korrekturen	Untergrund-, Polarisations- und Lorentzfaktor
Zahl der Formeleinheiten	8
Diffraktometer	PHILIPS PW 1100 (modifiziert von STOE)

Tab. I. Kristallographische Daten und Meßparameter für (I) $\text{CuDyMo}_2\text{O}_8$ und (II) $\text{CuYbMo}_2\text{O}_8$ mit Standardabweichungen in Klammern.

	(I)	(II)
Gitterkonstanten [Å]	$a = 10,195(1)$ $b = 9,721(2)$ $c = 14,563(3)$	$a = 10,094(6)$ $b = 9,628(9)$ $c = 14,467(8)$
Meßzeit/Step	1,5–4 s	1,5–4 s
Zellvolumen [Å ³]	$V = 1443,3(4)$	$V = 1406,2(13)$
Reflexe (gemessen)	3597	3501
symmetrieunabhängig	3185	3102
für $F_o > 4\sigma(F_o)$	1190	1146
freie Parameter	110	110
Rechenprogramm	SHELXL-93 [18]	SHELX-76 [17]
Absorptionskorrektur	psi-scan, Programm EMPIR [24]	DIFABS [23]
Gütefaktoren (anisotrop)	$R1 = 0,045$ $wR2 = 0,077$	$R = 0,062$ $Rw = 0,046$ $w = 0,6938/\sigma^2(F_o)$

Schmelzen erhitzt und dann mit 10 °/h bis auf 715 °C (I) und 510 °C (II) abgekühlt. Nach 96 h Tempern bei diesen Temperaturen wurde erneut mit 10 °/h bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus den erstarrten Schmelzen wurden gelbgrüne, gegen Luftfeuchtigkeit beständige Plättchen abgetrennt und mit standardfreier energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System, Link AN 10000) analytisch untersucht.

Mit Weissenberg-Aufnahmen und Vierkreisdiffraktometer-Messungen wurden die kristallographischen Daten bestimmt. Diese sind gemeinsam mit den Meßbedingungen in Tab. I aufgeführt. Mit den Programmen SHELX-76 [17] und SHELXL-93 [18] erfolgte die Verfeinerung der Lageparameter und der thermischen Auslenkungen. Die endgültigen Werte stellt Tab. II 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

Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren [Å^2] ($\times 10^3$) für (I): $\text{CuDyMo}_2\text{O}_8$ und (II): $\text{CuYbMo}_2\text{O}_8$, mit Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
(I)					
Mo(1)	8c	2215(1)	0022(1)	4442(1)	11(1)
Mo(2)	8c	6052(1)	3305(1)	8468(1)	12(1)
Dy	8c	4676(1)	2230(1)	6050(1)	10(1)
Cu	8c	1830(1)	8097(1)	3058(1)	23(1)
O(1)	8c	3676(5)	0924(5)	0217(4)	22(2)
O(2)	8c	6181(5)	1005(5)	1233(3)	17(1)
O(3)	8c	9096(5)	0088(5)	8331(4)	20(1)
O(4)	8c	1780(5)	1085(5)	8734(3)	15(1)
O(5)	8c	0737(5)	2112(6)	0398(4)	27(2)
O(6)	8c	7339(5)	7792(6)	8189(4)	20(1)
O(7)	8c	5079(5)	7564(5)	2287(3)	19(1)
O(8)	8c	1711(6)	8886(6)	0015(4)	26(2)
(II)					
Mo(1)	8c	2208(2)	0028(1)	4450(1)	07(4)
Mo(2)	8c	6053(2)	3321(2)	8465(2)	08(4)
Yb	8c	4680(1)	2226(1)	6051(1)	06(2)
Cu	8c	1832(3)	8111(2)	3046(2)	19(7)
O(1)	8c	3740(11)	0945(11)	0224(10)	11(14)
O(2)	8c	6184(11)	1028(11)	1246(9)	16(15)
O(3)	8c	9105(11)	0071(11)	8325(10)	21(15)
O(4)	8c	1787(11)	1074(11)	8737(9)	10(14)
O(5)	8c	0751(10)	2058(11)	0374(9)	07(14)
O(6)	8c	7352(11)	7769(11)	8203(9)	21(15)
O(7)	8c	5044(10)	7542(10)	2307(9)	12(15)
O(8)	8c	1719(11)	8854(11)	0045(9)	09(14)

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 404014 (I) und 404015 (II) angefordert werden.

Tab. III. Ausgewählte interatomare Abstände in [Å] für (I): $\text{CuDyMo}_2\text{O}_8$ und (II): $\text{CuYbMo}_2\text{O}_8$ mit den Standardabweichungen in Klammern.

(I)		(II)	
Mo(1)–O(1)	1,716(6)	Mo(1)–O(1)	1,745(12)
–O(2)	1,730(5)	–O(2)	1,742(12)
–O(8)	1,739(6)	–O(8)	1,747(11)
–O(4)	1,808(5)	–O(4)	1,799(12)
Mo(2)–O(5)	1,732(6)	Mo(2)–O(5)	1,742(14)
–O(3)	1,751(5)	–O(3)	1,701(10)
–O(6)	1,762(5)	–O(6)	1,734(11)
–O(7)	1,803(5)	–O(7)	1,769(12)
Dy–O(2)	2,317(5)	Yb–O(2)	2,279(10)
–O(8)	2,334(6)	–O(8)	2,282(12)
–O(5)	2,345(5)	–O(3)	2,333(11)
–O(5)	2,373(6)	–O(5)	2,340(14)
–O(1)	2,394(5)	–O(1)	2,330(11)
–O(6)	2,396(5)	–O(6)	2,383(11)
–O(4)	2,437(5)	–O(4)	2,409(10)
–O(7)	2,443(5)	–O(7)	2,443(5)
Cu–O(4)	1,900(5)	Cu–O(4)	1,891(12)
–O(7)	1,926(5)	–O(7)	1,956(11)
–O(6)	2,077(5)	–O(6)	2,061(14)
O(7)–Cu–O(6)	83,8(2)	O(7)–Cu–O(6)	83,3(4)
O(7)–Cu–O(4)	159,9(2)	O(7)–Cu–O(4)	160,5(3)
O(4)–Cu–O(6)	116,2(2)	O(4)–Cu–O(6)	116,2(4)

Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [19, 20] erstellt.

3. Diskussion

Der wesentliche Befund vorliegender Röntgenstrukturanalysen ist das Fehlen der früher für $\text{CuYbMo}_2\text{O}_8$ festgestellten monoklinen Symmetrie. Beide hier untersuchten Stoffe kristallisieren orthorhombisch und gehören somit zum

CuYMo_2O_8 -Typ [2]. Dieser ist bereits ausführlich beschrieben worden, so daß hier einige kristallchemische Details in den Vordergrund gestellt werden.

Die tetraedrische Koordination von Molybdän entspricht der Erwartung. Cu^{I} ist im Gegensatz zu den Oxocupraten(I) in diesem Strukturtyp nicht hantelförmig von O^{2-} koordiniert. Wie Abb. 1 a zu entnehmen ist, liegt eine dreifache Koordination vor, die sich von einer hantelförmigen ableiten läßt. Der ideale Bindungswinkel einer O–Cu–O-Hantel ist für die O(7)–Cu–O(4)-Verknüpfung von 180° auf rund 160° erniedrigt. Zur abgewinkelten Hantel (Abstände (I): Cu–O = 1,90; 1,93 Å und (II): 1,89; 1,96 Å) kommt ein dritter O^{2-} -Nachbar im Abstand von 2,08 Å (I) bzw. 2,06 Å (II) hinzu. Es entsteht eine planare CuO_3 -Anordnung, die bei Vernachlässigung der stark differierenden Bindungswinkel an eine Carbonatgruppe erinnert. Abb. 1a ist ferner zu entnehmen, daß jedes O^{2-} -Ion der CuO_3 -Baugruppe zugleich Eckpunkt eines MoO_4 -Tetraeders ist.

Die Koordination der Lanthanoidionen gibt Abb. 1 b wieder. Acht O^{2-} -Ionen bilden um Dy^{III} bzw. Yb^{III} ein quadratisches Antiprisma. Auch hier ist jeder Eckpunkt dieses Polyeders ein Verknüpfungspunkt mit einem MoO_4 -Tetraeder. Durch die unterschiedliche Schraffur der MoO_4 -Tetraeder wird verdeutlicht, daß eine der quadratischen Flächen des LnO_8 -Polyeders $\text{Mo}(1)\text{O}_4$ bzw. $\text{Mo}(2)\text{O}_4$ in Diagonalanordnung aufweist. An der zweiten hingegen verknüpfen sie je an einer Kante.

Abb. 2 a gibt die Verknüpfung aller Koordinationspolyeder wieder. Die untereinander nicht

Abb. 1. Verknüpfung a) eines ebenen CuO_3 -Polygons (die Bindungsabstände Cu–O sind eingezeichnet) und b) eines quadratischen LnO_8 -Antiprismas mit MoO_4 -Tetraedern.

Abb. 2. a) Perspektivische Darstellung der Polyederverknüpfung in $\text{CuDyMo}_2\text{O}_8$ bzw. $\text{CuYbMo}_2\text{O}_8$. Mo(1) O_4 -Tetraeder = schraffiert und Mo(2) O_4 -Tetraeder nicht schraffiert. Große Kugel mit Kreuz = Kupfer, große Kugel mit Segment = Lanthanoid, kleine offene Kugel = Sauerstoff, die Abmessungen der Elementarzelle sind eingezeichnet; b) Strukturausschnitt aus Abb. 2a. Verknüpfung von Mo O_4 -Tetraedern durch eine CuO_3 -Baugruppe und vier LnO_8 -Polyeder. Mo(1) O_4 -Tetraeder = enge Schraffur, Mo(2) O_4 -Tetraeder = weite Schraffur. Andere Symbole wie in Abb. 2a.

verknüpften Mo(1) O_4 - und Mo(2) O_4 -Tetraeder sind schraffiert bzw. mit weißen Flächen hervorgehoben. Es fällt auf, daß die unschraffierten Tetraeder bezüglich einer Tetraederfläche bzw. -ecke längs $[010]$ und $[0\bar{1}0]$ alternierend angeordnet sind. In Abb. 2b ist ein Strukturausschnitt gewählt, der die Verknüpfung der Mo O_4 -Tetraeder über planare CuO_3 -Baugruppen und LnO_8 -Polyeder darstellt.

Die Oxidationsstufen von Kupfer und Molybdän waren bereits früher im Blickpunkt des Interesses. Magnetische Messungen an $\text{CuDyMo}_2\text{O}_8$ (nach dem Faraday-Prinzip) ergeben für die $1/X$ -Werte eine Curie-Weiss-Abhängigkeit von der Temperatur, aus der sich $\mu = 9,89$ B.M. errechnen läßt. Für Verbindungen mit dem magnetisch wirksamen Ion Dy^{III} werden 10,65 B.M. und für eine Ladungsverteilung $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Dy}^{\text{III}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_8$

10,88 B.M. erwartet. Die Unterschiede sind zu klein, um aus dem Meßwert eine signifikante Aussage bezüglich der Ladungsverteilung $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ zu $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$ machen zu können. Daher wurden Berechnungen der Coulomb-Terme der Gitterenergie nach dem MAPLE-Prinzip [21, 22] durchgeführt. Diese ergeben für eine geringfügige Erhöhung der Oxidationsstufe des Kupfers und dem entsprechenden Ladungsausgleich an Mo(1) die ausgeglichendsten MAPLE-Werte. Die Effekte sind jedoch so gering, daß auch im Hinblick auf die gelbe Farbe der Substanzen von gemischten Valenzen für Kupfer und Molybdän abzusehen ist.

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] H. Szillat, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Naturforsch. **50b**, 717 (1995).
- [9] R. F. Kletsova, N. V. Belov, Sov. Phys. Crystallogr. **15**, 32 (1970).
- [10] P. V. Kletsov, R. F. Kletsova, Sov. Phys. Crystallogr. **15**, 245 (1970).
- [11] P. V. Kletsov, A. V. Demenev, R. F. Kletsova, Sov. Phys. Crystallogr. **16**, 440 (1971).
- [12] H. Weitzel, Z. Kristallogr. **144**, 238 (1976).
- [13] G. Le Flemm, R. Salmon, P. Hagenmuller, C. R. Acad. Sci. (Paris) **C268**, 1431 (1969).
- [14] P. V. Kletsov, R. F. Kletsova, J. Solid State Chem. **2**, 278 (1970).
- [15] R. F. Kletsova, N. V. Belov, Sov. Phys. Crystallogr. **15**, 32 (1970).
- [16] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band II, 3. Auflage, S. 978, F. Enke Verlag, Stuttgart (1978).
- [17] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976).
- [18] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Determination, Göttingen (1993).
- [19] C. K. Johnson, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, TN (1965).
- [20] K. B. Plötz, Dissertation, Universität Kiel (1982).
- [21] R. Hoppe, Angew. Chemie **78**, 52 (1966).
- [22] R. Hoppe, Adv. Fluor. Chem. **6**, 387 (1970).
- [23] N. Walker, D. Stuart, Acta Crystallogr. **39A**, 158 (1983).
- [24] EMPIR Psi-scan Programm, Fa. Stoe und CIE, Darmstadt.