

Farbe und Konstitution bei anorganischen Feststoffen, 9. Mitt.¹:

Die Lichtabsorption des zweiwertigen Kupfers
im System $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$

Von

O. Schmitz-DuMont und Herbert Fendel

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 19. November 1964)

Es wird das System MgO—CuO röntgenographisch und spektralphotometrisch untersucht. MgO ist befähigt, bis zu etwa 20 Mol% CuO bei 1000 bis 1100°C isomorph einzubauen. Der Mischkristall $\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{O}$ zerfällt partiell bei 800°C unter Abscheidung von CuO . Das Absorptionsspektrum, in Remission zwischen 4000 und 41000 cm^{-1} gemessen, zeichnet sich durch drei Banden im Bereich von 6000, 11000 bis 12500 und 28000 bis 37000 cm^{-1} aus, bei der letzteren handelt es sich um eine Elektronenübergangsbande.

The system MgO—CuO has been investigated by X-ray and photometrically. It is possible to incorporate about 20 Mol% CuO into the lattice of MgO at 1000 to 1100°C. The solid solution $\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{O}$ undergoes a partial decomposition at 800°C, CuO being segregated. The reflection spectra in the range of 4000 to 41000 cm^{-1} is characterized by 3 absorption bands at 6000, 11000—12500 and 28000—37000 cm^{-1} . The last one is assumed to be a charge transfer band.

1. Einleitung

Für die Untersuchung der Lichtabsorption des zweiwertigen Kupfers in regulär oktaedrischer Koordination, isomorph in ein oxidisches Wirtsgitter eingebaut, kommt in erster Linie das System $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ in Be-

¹ 7. Mitt.: O. Schmitz-DuMont und H. Kasper, Mh. Chem. **95**, 1433 (1964).
8. Mitt.: a) O. Schmitz-DuMont, A. Lulé und D. Reinen; b) D. Reinen, Ber. Bunsenges. Physikal. Chem., im Druck.

tracht, da in anderen oxidischen Kristallgittern, wie z. B. in den Spinellen, die Kationen der Koordinationsoktaeder eine niedrigere Punktsymmetrie als O_h besitzen. Die Lichtabsorption der Mischkristalle $Cu_xMg_{1-x}O$ wurde bereits von *Helga Weissenfeld*² und *Chapple* und *Stone*³ untersucht. Sie fanden, daß im Reflektionsspektrum eine Bande im Bereich von etwa $11000-12500\text{ cm}^{-1}$ vorhanden ist, deren Lage sich mit zunehmendem x in Richtung nach UV verschiebt. Diese Befunde können wir bestätigen. Darüber hinaus haben wir zusätzliche Ergebnisse sowohl über die Lichtabsorption der Mischkristalle als auch über das System $Cu_xMg_{1-x}O$ selbst erhalten, worüber wir im folgenden berichten.

2. Kristallchemie des Systems $Cu_xMg_{1-x}O$

Das System $Cu_xMg_{1-x}O$ wurde bereits von *Rigamonti*⁴ untersucht. Er fand, daß sich in MgO bei $900^\circ C$ zwischen 25 und 28 At% Mg^{++} durch Cu^{++} isomorph austauschen lassen. Die von ihm erhaltenen Mischkristalle waren grün, während die von den anderen Autoren^{2, 3} dargestellten gelb waren.

Darstellung der Substanzen: Zur Herstellung der Substanzen ging man von basischem Magnesiumcarbonat und basischem Kupfercarbonat aus. Das Gemisch wurde in einer Kugelmühle naß vermahlen, getrocknet, der resultierende Kuchen fein zerrieben und bei $800^\circ C$ $\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden zersetzt, wobei bereits teilweise Reaktion unter Gelb- bis Grünfärbung eintrat. Nach dem Pressen zu Pillen wurde bei verschiedenen Temperaturen bestimmte Zeiten im Sauerstoffstrom gesintert (Tab. 1), aus dem heißen Ofen herausgenommen und an der Luft abgekühlt. Zur Beendigung der Reaktion ist ein Sintern bei 1000 bis $1100^\circ C$ notwendig. Bei wesentlich höheren Temperaturen besteht die Gefahr einer Abspaltung von Sauerstoff und Ausscheidung von Cu_2O . So zeigte die *Guinier*-Diffraktometeraufnahme⁵ einer auf $1250^\circ C$ im Sauerstoffstrom erhitzten Probe der Zusammensetzung $Cu_{0,2}Mg_{0,8}O$ sämtliche zwischen $d = 3,02$ und $d = 1,07\text{ \AA}$ liegenden Reflexe von Cu_2O . Bei $1580^\circ C$ war die Intensität der Cu_2O -Reflexe merkbar schwächer, dagegen traten in verstärktem Maße Fremdreﬂexe auf.

Alle bei 1000 bis $1090^\circ C$ gesinterten und abgeschreckten Substanzen mit $x \leq 0,2$ gaben Debyeogramme mit scharfen Reflexen und scharfer α_1 -, α_2 -Aufspaltung der Linien höherer Ordnung bis herab zu $d = 0,81\text{ \AA}$. Bei den Debyeogrammen von Substanzen mit $x = 0,3$ war die α_1 -, α_2 -Aufspaltung nicht mehr scharf und es zeigten sich zusätzliche Reflexe, so daß keine einheitliche Phase mehr vorliegen konnte.

² *Helga Weissenfeld*, Dissertat. Univ. Bonn, 1959.

³ *F. H. Chapple* und *F. S. Stone*, Proc. Brit. Ceramic Soc. **1964**, 45.

⁴ *R. Rigamonti*, Atti accad. naz. Lincei, Classe sci. fis. mat. e nat. **2**, 446 (1947).

⁵ Die *Guinier*-Diffraktometeraufnahmen verdanken wir Herrn Priv.-Doz. Dr. *E. A. Jümpertz*, Mineralogisch-Petrologisches Institut der Universität Bonn.

Tabelle 1. Sinterdauer, Sintertemperatur, Farbe, optische Eigenschaften und Gitterkonstanten im System $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$

| x | Sinterdauer Std. | Temperatur °C | Farbe | Polaris.-mikro- skop. Befund | Gitterkonstante Å |
|-------|---------------------|------------------|---------------|----------------------------------|----------------------|
| 0 | 2 | 840 | | | |
| | 143 | 1030 | | | |
| | 41 | 1070 | weiß | isotrop | 4,212 ± 0,001 |
| 0,01 | 16 | 830 | | | |
| | 43 | 940 | | | |
| | 60 | 1070 | schmutzigweiß | isotrop | 4,212 ± 0,001 |
| 0,025 | 80 | 900 | | | |
| | 80 | 1030 | | | |
| | 40 | 900 | | | |
| | 44 | 1090 | gelblichweiß | isotrop | 4,212 ± 0,001 |
| 0,05 | 8 | 830 | | | |
| | 30 | 930 | | | |
| | 60 | 1070 | blaßgelb | isotrop | 4,212 ± 0,001 |
| 0,075 | 80 | 900 | | | |
| | 80 | 1030 | | | |
| | 40 | 900 | | | |
| | 44 | 1090 | gelb | isotrop | 4,213 ± 0,001 |
| 0,10 | 12 + 24 + | | | | |
| | 48 | 840 | | | |
| | 60 + 83 + | | | | |
| | 40 + 41 | 1070 | gelb | Spuren anisotroper Bezirke | 4,215 ± 0,001 |
| 0,20 | 4 + 41 | 840 | olivgrün | | |
| | 40 | 940 | gelb | | |
| | 30 | 1000 | gelb | | |
| | 40 | 1070 | gelb | viele anisotrope Bezirke | 4,219 ± 0,001 |

Die Gitterkonstanten der Mischkristalle sind bis $x = 0,05$ innerhalb der Fehlergrenze konstant (4,212 Å, Tab. 1, Abb. 1) und steigen von da ab mit dem Kupfergehalt linear an⁶.

⁶ *F. H. Chapple* und *F. S. Stone*³ fanden nur einen linearen Anstieg der Gitterkonstanten. Während des Druckes dieser Abhandlung erschien eine Veröffentlichung von *N. G. Schmahl*, *J. Barthel* und *G. F. Eikerling* über das System CuO—MgO (*Z. anorg. allgem. Chem.* **332**, 230 [1964]). Sie finden für bei 1000°C hergestellte Mischkristalle einen dem unseren ähnlichen Verlauf der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration. Auf Grund ihrer höheren Meßgenauigkeit konnten sie feststellen, daß auch im Bereich $x < 0,05$ ein geringfügiger Anstieg der Gitterkonstanten vorhanden ist, der im Bereich der Fehlergrenze unserer Bestimmung liegt.

Daß im Bereich $0 \leq x \leq 0,05$ die Gitterkonstante innerhalb der Fehlergrenze konstant bleibt und erst bei $x > 0,05$ merkbar ansteigt, beruht vielleicht auf einem Effekt, der durch diejenige Anzahl Cu^{++} bedingt wird, welche andere Cu^{++} als übernächste Nachbarn haben. Diese nimmt nämlich — statistische Verteilung vorausgesetzt — zwischen $x = 0$ und $x \approx 0,08$ nach dem Verteilungsgesetz von *Poisson* langsamer zu als die Kupferkonzentration, um von $x = 0,08$ ab etwas stärker und fast parallel mit dieser anzusteigen.

Um einen Anhaltspunkt über die Temperaturabhängigkeit der Mischkristallbildung zu erhalten, wurden die röntgenographisch einheitlichen

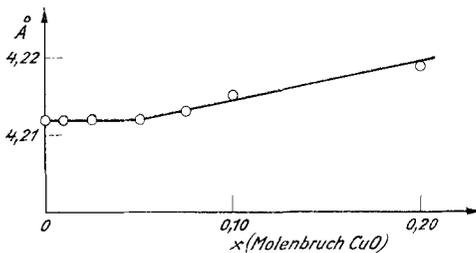


Abb. 1. Gitterkonstanten im System $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$

Substanzen bei 600°C getempert (60 bis 600 Stunden). Die Untersuchung mit Hilfe des *Guinier*-Diffraktometers gab folgende Ergebnisse: Die Substanz mit $x = 0,2$ war bereits nach 60 Stunden schwarz, und nach 600 Stunden zeigten sich verbreiterte MgO -Reflexe neben breiten CuO - und einigen weiteren schwachen Fremddreflexen. Dagegen gaben zwei Substanzen mit $x = 0,1$ und eine mit $x = 0,05$, bis zu 600 Stunden getempert, keine Fremddreflexe. Eine Substanz mit $x = 0,2$ war nach dem Tempern bei 800°C (20 Stunden) ebenfalls infolge Ausscheidung von CuO schwarz geworden.

Aus den vorstehend wiedergegebenen röntgenographischen Ergebnissen sind folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Ein Mischkristall mit $x = 0,3$ läßt sich bei einem Sauerstoffdruck von einer Atmosphäre *nicht* darstellen.
2. Bei etwa 1000°C lassen sich 20 Mol% CuO in MgO isomorph einbauen. Der Mischkristall zerfällt aber partiell bei 800°C unter Abscheidung von CuO und bei 1250°C unter Abscheidung von Cu_2O (1 atm O_2 -Druck). Dagegen sind Mischkristalle mit einem Gehalt von 10 Mol% CuO und weniger bei 600°C noch stabil.

Die polarisationsmikroskopische Untersuchung aller Substanzen ergab, daß die Kriställchen der abgeschreckten und röntgenographisch einheitlichen Substanzen mit $x = 0,2$ und in geringem Maße auch mit $x = 0,1$ kleinste anisotrope Bezirke enthielten, während die mit $x = 0,075$ vollständig isotrop waren. Die Menge der anisotropen Bezirke war offenbar zu klein, um sich röntgenographisch bemerkbar zu machen.

Nach dem Tempern bei 600°C verstärkte sich das Auftreten der anisotropen Bezirke bei $x = 0,1$, und bei den vorher isotropen Substanzen mit $x = 0,075$ und $x = 0,05$ wurden diese jetzt auch gefunden. Dagegen blieben die Mischkristalle mit $x = 0,025$ und $x = 0,01$ isotrop. Die gleichen Effekte, allerdings in geringerem Maße, konnten nach dem Erhitzen auf 300°C beobachtet werden.

Auf Grund der polarisationsmikroskopischen Untersuchung kann man mit Bestimmtheit sagen, daß die Mischkristalle $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ mit $x \leq 0,025$ auch bei 300°C stabil sind, während bei höheren Kupferkonzentrationen eine mit dieser zunehmende Tendenz zur Ausscheidung einer nicht-kubischen Phase besteht. Vielleicht handelt es sich hierbei um den Güggenit, CuMgO_2 , eine rhombische Phase, die von Trojer⁷ beschrieben wird. Sie wurde in der heißen Seite feuerfester Magnesitsteine aus dem Fuchsbereich eines Kupferanodenofens beobachtet.

3. Farbe und Spektrum der Mischkristalle $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$

Die visuelle Farbe der Mischkristalle für $0,025 \leq x \leq 0,2$ ist gelb (Tab. 1). Mischkristalle mit $x = 0,01$ waren schmutzig weiß. Grüne Substanzen wurden

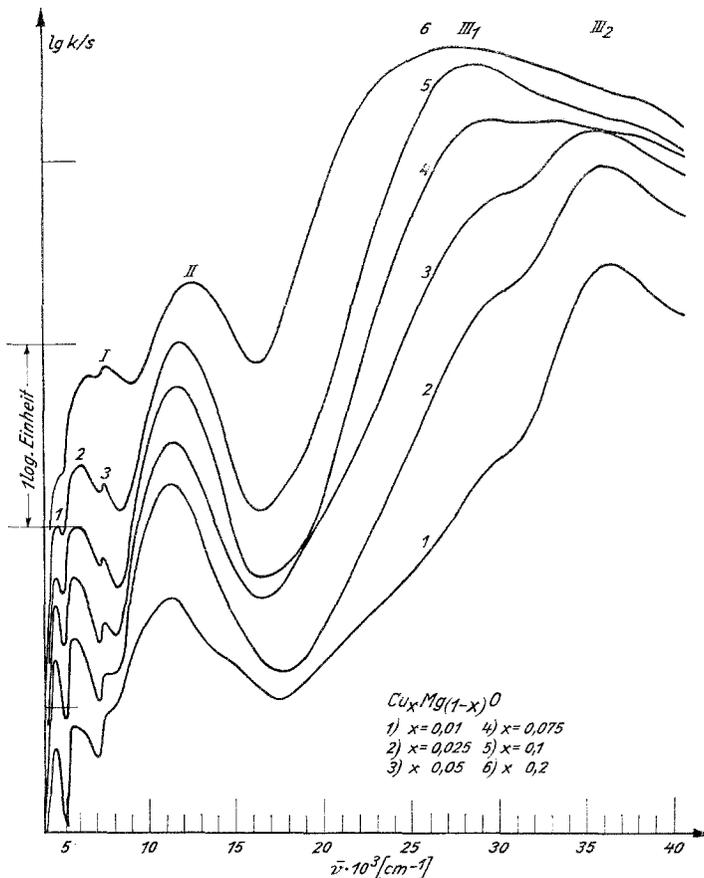


Abb. 2. Absorptionsspektren im System $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$

⁷ F. Trojer, Radex-Rdsch. 1958/VII/365.

bei höheren Kupferkonzentrationen und niedrigeren Sintertemperaturen erhalten. So zeigte ein bei 900°C entstandenes Reaktionsprodukt mit $x = 0,2$ eine olivgrüne Farbe, lieferte aber noch deutliche Röntgenreflexe von CuO

Tabelle 2. Lage und Intensität der Banden im System $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$

Bande I

| x | Maximum 1 cm^{-1} | Maximum 2 cm^{-1} | Intensität $\lg k/s$ | Maximum 3 cm^{-1} |
|-------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| 0,01 | 4600 | 5600 | — 1,99 | 8000 <i>S</i> |
| 0,025 | 4600 | 5500 | — 1,70 | 7800 <i>S</i> |
| 0,05 | 4600 | 5600 | — 1,57 | 7400 |
| 0,075 | 4700 | 5900 | — 1,29 | 7400 |
| 0,10 | 4750 | 6100 | — 1,16 | 7400 |
| 0,20 | 5000 <i>S</i> | 6600 <i>S</i> | — 0,67 | 7600 |

S = Schulter

Bande II

| x | Maximum cm^{-1} | Intensität $\lg k/s$ |
|-------|-----------------------------|-------------------------|
| 0,01 | 10 000 <i>S</i> | — 1,39 |
| | 11 200 | — 1,29 |
| | 15 000 <i>S</i> | — 1,48 |
| 0,025 | 11 300 | — 0,86 |
| 0,05 | 11 400 | — 0,83 |
| 0,075 | 11 600 | — 0,54 |
| 0,10 | 11 800 | + 0,01 |
| 0,20 | 12 500 | — 0,17 |

S = Schulter

Bande III

| x | Maximum III ₁ cm^{-1} | Intensität $\lg k/s$ | Maximum III ₂ cm^{-1} | Intensität $\lg k/s$ |
|-------|--|-------------------------|--|-------------------------|
| 0,01 | 29 000 <i>S</i> | — 0,63 | 36 500 | + 0,54 |
| 0,025 | 30 500 <i>S</i> | + 0,20 | 36 000 | + 0,86 |
| 0,05 | 30 500 <i>S</i> | + 0,53 | 35 500 | + 0,86 |
| 0,075 | 30 000 | + 0,93 | | |
| 0,10 | 28 800 | + 1,54 | | |
| 0,20 | 28 000 | + 1,30 | | |

S = Schulter

Die Auswertung der Remissionsspektren geschah nach der *Schuster—Kubelka—Munkschen* Gleichung:

$$\lg k/s = \lg \frac{(1 - R_{\text{diff}})^2}{2 R_{\text{diff}}}$$

neben anderen Fremdlinien. Wurde bei 940°C gesintert, so resultierte ein gelbes Produkt. Ähnliche Verhältnisse ergaben sich bei einer Substanz mit $x = 0,3$. Auch hier ließ das Debyeogramm des grünen Produktes noch Reflexe des CuO und andere Fremdlinien erkennen. Es liegt somit der Verdacht nahe, daß die grüne Farbe der von *Rigamonti* erhaltenen Substanzen durch unvollständige Reaktion oder durch die Bildung eines metastabilen Zwischenproduktes bedingt war.

Die gegen MgO als Vergleichssubstanz vermessenen Remissionsspektren besitzen drei ausgeprägte Banden (Abb. 2, Tab. 2): eine niedrige Bande I mit mindestens drei Teilmaxima (1, 2 und 3) befindet sich im Bereich von 4500 bis 8000 cm^{-1} und eine Bande größerer Intensität (II) im Bereich von 11200 bis 12500 cm^{-1} . Eine dritte Bande III besitzt bei niedrigen Kupferkonzentrationen ($0,01 \leq x \leq 0,05$) ein gut ausgeprägtes Maximum III₂ im Bereich von 36500 bis 35500 cm^{-1} mit einer vorgelagerten Schulter (III₁) in dem nach IR abfallenden Ast bei etwa 30000 cm^{-1} . Mit zunehmender Kupferkonzentration ($x > 0,05$) tritt die Schulter III₁ mehr und mehr als flaches Maximum hervor, während sich das Maximum III₂ in eine flache Schulter verwandelt, die in dem wenig geneigten, nach UV abfallenden Ast der Bande nur schwach zum Vorschein kommt. Die Lage aller drei Banden ist von der Kupferkonzentration abhängig, die der Bande I am wenigsten. Während sich I und II mit zunehmendem x nach UV verschieben, reagieren III₁ und III₂ in umgekehrtem Sinne (Abb. 3). Die Intensität aller Banden nimmt bis $x = 0,1$ mit der Kupferkonzentration zu. Bei $x = 0,2$ sind die Intensitäten der Ban-

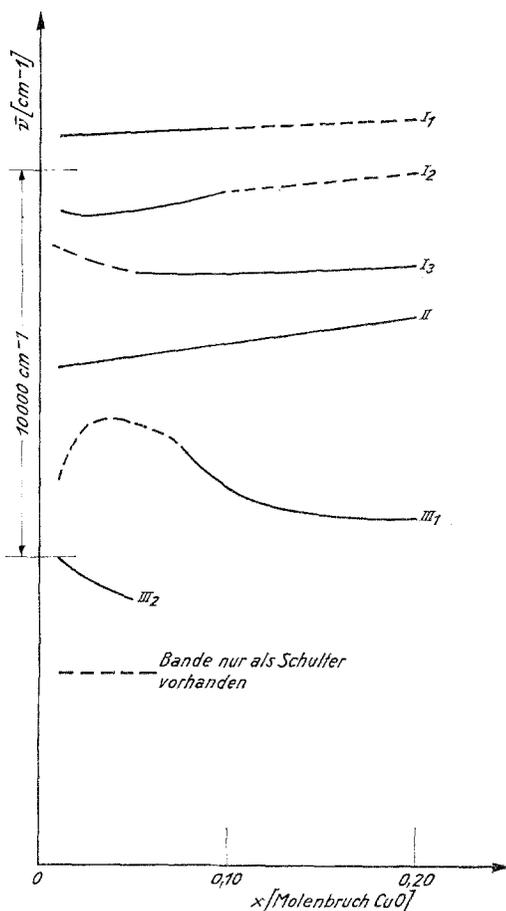


Abb. 3. Verschiebung der Banden in Abhängigkeit von der Cu-Konzentration im System $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$

den II und III etwas niedriger als bei $x = 0,1$. Gleichzeitig erscheinen diese Banden breiter. Es ist möglich, daß die Intensitätserniedrigung mit dieser Verbreiterung im Zusammenhang steht. Die Bande II enthält außer dem Hauptmaximum noch zwei weitere intensitätsschwache Schultern bei

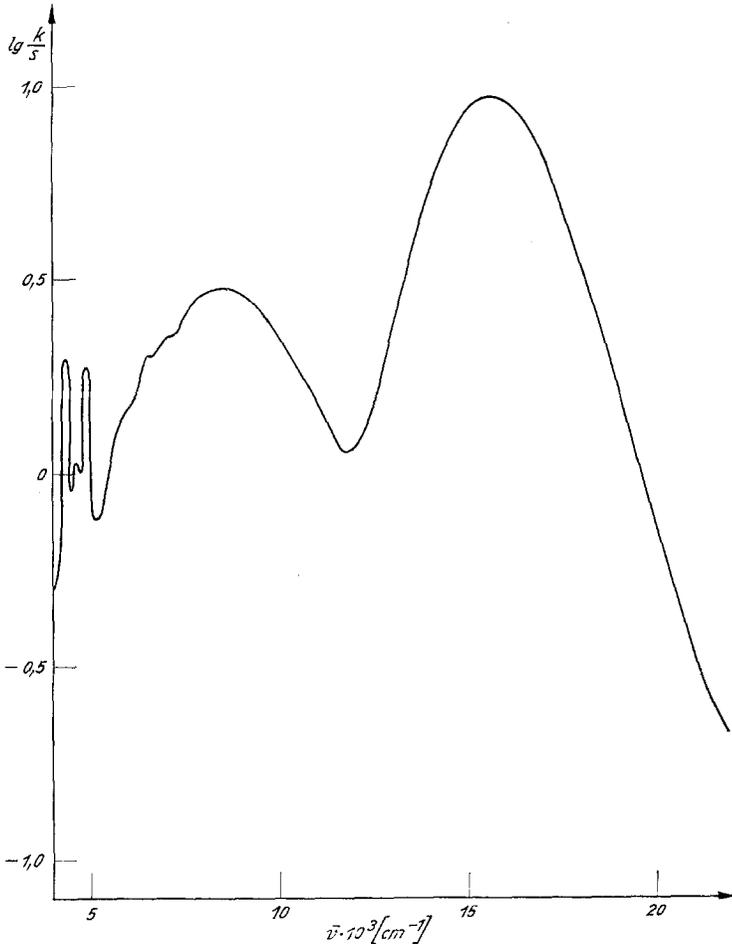


Abb. 4. Absorptionsspektrum des $\text{Cu(en)}_3\text{SO}_4$ (gegen MgO vermessen)

größeren bzw. kleineren Wellenzahlen (Tab. 2), die bei der kleinsten Kupferkonzentration $x = 0,01$ zu erkennen sind, aber bei größerem x verschwinden, so daß die Gestalt der Bande symmetrischer wird.

Da das feldfreie Cu^{++} einen ${}^2\text{D}$ -Grundterm besitzt, der im Oktaederfeld zweifach aufspaltet, wäre bei regulär oktaedrischer Koordination des Cu^{++} nur eine Bande im längerwelligen Spektralbereich zu erwarten. Tatsächlich weisen die von uns erhaltenen Spektren des sechszähligen Cu^{++}

zwei Hauptabsorptionsbanden im langwelligen Spektralbereich auf. Dies trifft sowohl für Cu^{++} in anderen oxidischen Koordinationsgittern, wie z. B. für den kupferhaltigen Magnesium-Ilmenit, $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$ ⁸, als auch für Aminkomplexe wie Tris-äthylendiamin-kupfer(II)-sulfat zu, dessen Remissionsspektrum in Abb. 4 wiedergegeben ist⁹.

Da die Ionenradien von Cu^{++} und Mg^{++} nicht vollkommen gleich sind (s. Gitterkonstanten Abb. 1), braucht die Umgebung des Cu^{++} im MgO auch nicht exakt kubisch zu sein. Die Differenz der Ionenradien beträgt jedoch nur etwa 1%, so daß darauf beruhende Effekte in erster Näherung vernachlässigt werden können.

Auf Grund des *Jahn—Teller*-Theorems ist eine weitergehende Verzerrung der Umgebung des Cu^{++} zu erwarten. ESR-Messungen an mit Cu^{++} dotierten Einkristallen von MgO (*Orton et al.*¹⁰) und CaO (*Low und Suss*¹¹) liefern einen zwar isotropen, aber zu großen g -Faktor. Die Autoren erklären dies durch die Annahme von Gitterschwingungen, die die Hauptachsen des Oktaeders abwechselnd in die vierzählige Achse eines gestauchten oder elongierten Oktaeders umwandeln. In beiden Fällen verschwinden die Signale unterhalb 4° K und es treten neue auf. Das wird so erklärt, daß die vierzählige Achse des tetragonal verzerrten Oktaeders jetzt fixiert wird. Jedoch ist eine Auswertung dieser Meßergebnisse noch nicht erfolgt, so daß über die Art der Verzerrung, ob elongiertes oder gestauchtes Oktaeder, noch keine endgültige Klarheit besteht.

Für die Deutung der Absorptionsspektren des Cu^{++} in MgO kann man von einem verzerrten Oktaeder ausgehen. Die Bande I entspricht damit einem Übergang zwischen den aus 2E_g hervorgehenden Spalttermen. *Liehr und Ballhausen*¹² errechneten näherungsweise eine Aufspaltung des 2E_g -Terms von nur 1300 cm^{-1} . Dieser Wert ist nach den auch an anderen Systemen mit sechsfach koordiniertem Kupfer erhaltenen Ergebnissen sicher zu niedrig.

Die Teilmaxima der Bande I sind damit noch nicht erklärt. Es ist möglich, daß sie durch Gitterschwingungen bedingt sind, jedoch können andere Ursachen nicht ausgeschlossen werden.

Die Bande II entspricht Übergängen von dem aus 2E_g hervorgegangenen Grundterm zu Spalttermen des ${}^2T_{2g}$ -Terms. Die beiden Schultern bei etwa 10000 und 15000 cm^{-1} mögen durch die Aufspaltung des ${}^2T_{2g}$ -Terms bedingt sein. Die fehlende Kenntnis der exakten Umgebung des Cu^{++} läßt eine genauere Deutung nicht zu.

⁸ Hierüber berichten wir in einer anderen Arbeit.

⁹ Vgl. *C. K. Jørgensen*, Acta Chem. Scand. **9**, 362 (1955).

¹⁰ *J. W. Orton, P. Auzins, J. H. E. Griffiths und J. E. Wertz*, Proc. Physic. Soc. **78**, 554 (1961).

¹¹ *W. Low und J. T. Suss*, Physic. Letters **7**, 310 (1963).

¹² *A. D. Liehr und C. J. Ballhausen*, Ann. Physics **3**, 304 (1958).

Die Banden III₁ und III₂ sind als Elektronenübergangsbanden anzusehen. Die Intensität der bis zu einer Cu-Konzentration $x = 0,075$ nur als Schulter ausgebildeten Bande III₁ wird wesentlich stärker mit stei-

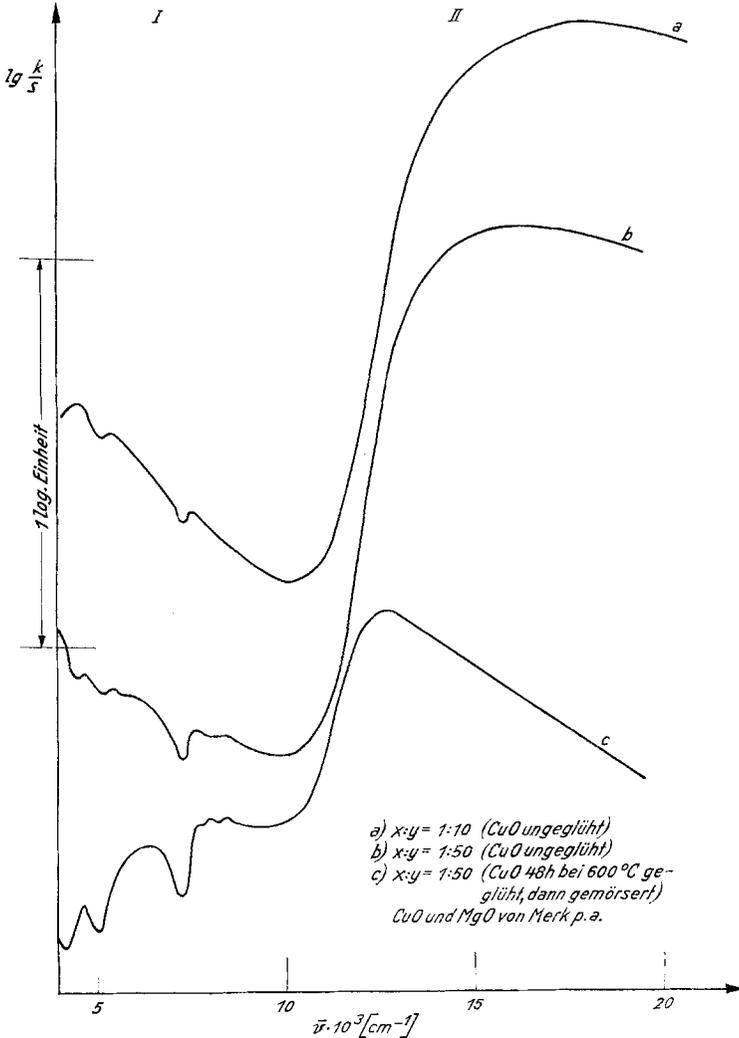


Abb. 5. Absorptionsspektren mechanischer Gemenge von x g CuO und y g MgO

gendem x erhöht als die der Bande III₂. Bei $x = 0,075$ haben beide Banden etwa die gleiche Intensität.

Die relativ starke, mit x symbath gehende UV-Verschiebung von Bande II könnte durch eine mit steigender Kupferkonzentration zunehmende Wechselwirkung zwischen den Cu^{++} bedingt sein³. Aber auch

mechanische Gemenge von CuO und MgO geben Remissionsspektren, welche denjenigen der Mischkristalle sehr ähnlich sind (Abb. 5) und eine UV-Verschiebung der Hauptabsorptionsbande mit zunehmendem CuO-Gehalt erkennen lassen. Hier bleibt naturgemäß der Grad der Wechselwirkung innerhalb der CuO-Kriställchen gleich. Danach erscheint es fraglich, ob die UV-Verschiebung der Bande II bei den Mischkristallen $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ tatsächlich durch die mit x zunehmende Wechselwirkung zwischen den Cu^{2+} bedingt wird.

Unsere Arbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemie finanziell gefördert, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.