

Farbe und Konstitution bei anorganischen Feststoffen, 10. Mitt.¹:

Die Lichtabsorption des zweiwertigen Kupfers im Kupferindiumoxid und analogen Verbindungen mit Yttrium und einigen Lanthaniden

Von

O. Schmitz-DuMont und Horst Kasper

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 30. November 1964)

In den Systemen $\text{CuO}/R_2\text{O}_3$ ($R = \text{In, Y, Dy, Er, Yb, Tb}$) existiert der neue Verbindungstypus Cu_2R_2O_5 . Die grünen Doppeloxide wurden röntgenographisch und spektralphotometrisch untersucht.

In systems $\text{CuO}/R_2\text{O}_3$ ($R = \text{In, Y, Dy, Er, Yb, Tb}$) the new type Cu_2R_2O_5 exists. The green double oxides have been investigated by X-ray and spectrophotometrically.

1. Einleitung

Indium(III)-oxid gibt mit MgO einen *inversen Spinell* $[\text{In}]^4[\text{MgIn}]^6\text{O}_4$ ². Wir fanden, daß auch in den Systemen $\text{In}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ und $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CoO}$ Spinelle NiIn_2O_4 bzw. CoIn_2O_4 vorkommen³. Uns interessierte das Verhalten des CuO gegenüber In_2O_3 . Da CuO sowohl mit Al_2O_3 als auch mit Ga_2O_3 Spinelle liefert, bestand die Möglichkeit, daß CuO in gleicher Weise mit In_2O_3 reagiert.

Im Rahmen des von uns behandelten Problems „Farbe und Konstitution anorganischer Feststoffe“ wäre die Möglichkeit, einen Kupfer-Indi-

¹ 9. Mitt.: O. Schmitz-DuMont und H. Fendel, Mh. Chem. **96**, 495 (1965); 8. Mitt.: a) O. Schmitz-DuMont, A. Lulé und D. Reinen, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **69** (1965) im Druck; b) D. Reinen, l. c. **69** (1965) im Druck; 7. Mitt.: O. Schmitz-DuMont und H. Kasper, Mh. Chem. **95**, 1433 (1964).

² T. F. W. Barth und E. Posnjak, Z. Krist. **82**, 325 (1933).

³ Noch unveröffentlicht.

umspinell zu gewinnen, wegen des spektralen Vergleichs mit der entsprechenden Al- bzw. Ga-Verbindung von besonderer Bedeutung gewesen.

Das Verhalten von CuO gegenüber In_2O_3 wurde bereits von *Ensslin* und *Valentiner*⁴ untersucht. Sie stellten fest, daß beim Erhitzen von CuO und In_2O_3 in verschiedenen Molverhältnissen grüne Substanzen entstehen, deren Debyeogramme nur die Reflexe des In_2O_3 mit etwas veränderten Intensitätsverhältnissen aufwiesen. Sie schlossen daraus auf eine Mischkristallbildung zwischen CuO und In_2O_3 . *Weissenfeld*⁵ fand in den Debyeogrammen der mutmaßlichen Mischkristalle außer den Reflexen des In_2O_3 zusätzliche Reflexe und stellte außerdem eine Anisotropie der Kristalle fest zum Unterschied von dem optisch isotropen In_2O_3 .

2. Eigene Versuchsergebnisse

Es wurden folgende Oxidgemische hergestellt und bei 950°C gesintert: $x\text{CuO} + \text{In}_2\text{O}_3$ mit $x = 0,008, 0,08, 1, 2, 3, 4, 8, 20, 200$. Es zeigte sich, daß beim Sintern eines Oxidgemisches mit $x = 2$ eine einheitliche Verbindung $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ erhalten wird, deren Debyeogramm von dem des CuO bzw. In_2O_3 verschieden ist, und daß alle anderen untersuchten Sinterprodukte heterogene Gemenge darstellen (Tab. 1). Die Bildung eines Spinells CuIn_2O_4 konnten wir bei den eingehaltenen Bedingungen nicht nachweisen. Eine Mischkristallbildung in dem System $\text{CuO}/\text{In}_2\text{O}_3$ können wir ausschließen.

Tabelle 1. Sinterprodukte von Gemischen ($x\text{CuO} + \text{In}_2\text{O}_3$)

x	0,008	0,08	1	2	3	4	8	20	200
Farbe	gelb	gelbgrün	grün	grün	grün				
Röntgenreflexe von CuO						+	+	+	+
Röntgenreflexe von In_2O_3	+	+	+	—					
Röntgenreflexe von $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$			+	+	+	+	+	+	+

Für die Gewinnung der reinen Verbindung $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ist es wesentlich, daß nicht über 1000°C erhitzt wird, da sonst unter O_2 -Abspaltung und Abscheidung von Cu_2O Zersetzung erfolgt. So zeigte die an Luft auf 1080°C erhitzte Verbindung im Debyeogramm bereits Reflexe des Cu_2O und nach dem Erhitzen auf 1150°C (2 Stdn.) im wesentlichen nur noch Cu_2O - und In_2O_3 -Reflexe.

Einkristalle der Verbindung bis zu 0,5 mm Länge konnten durch Schmelzen des stöchiometrischen Oxidgemisches oder der Verbindung

⁴ F. *Ensslin* und S. *Valentiner*, Z. Naturforsch. **2 b**, 5 (1947).

⁵ *Helga Weissenfeld*, Dissert. Univ. Bonn 1959.

mit KF und langsames Abkühlen der Schmelze gewonnen werden (s. unter experimentelle Angaben). Die unter dem Mikroskop intensiv grünen säulenförmigen Kristalle waren zum großen Teil miteinander verwachsen.

Versuche, Einkristalle aus einer Kaliumboratschmelze zu züchten, verliefen ergebnislos, da sich entweder das blaue Kupferborat CuB_2O_4 ⁶ oder aber ein bisher in der Literatur noch nicht beschriebenes grünes Kupferborat ausschied, dessen plättchenförmige Kristalle durch ihre intensiv grüne Farbe und den optischen Charakter (2achsige negativ) gekennzeichnet sind, und das vermutlich die Zusammensetzung $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ besitzt.

Kristallographische Eigenschaften der Verbindung $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$

Sie kristallisiert aus einer KF-Schmelze in orthorhombischen Säulen. Aus *Weissenberg*-Aufnahmen ergibt sich eine orthorhombische Zelle, die möglicherweise nicht einfach ist, mit folgenden Gitterkonstanten: $a' = 24,62$, $b' = 10,537$, $c' = 3,28_0$ Å. Aus der pyknometrisch bestimmten Dichte, $d = 6,74$, dem Volumen der Zelle ($V = 848$ Å³) und dem Molekulargewicht (436,9) folgt die Zahl der Molekeln pro Zelle $Z = 7,9$; d. h. die Zelle enthält 8 Formeleinheiten $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Eine genaue Strukturbestimmung mit Hilfe von *Patterson*-Diagrammen und *Fourier*-Analyse ist z. Z. im Gange.

Spektralphotometrische Untersuchung

Die Lichtabsorption wurde in Reflexion an den pulverisierten Substanzen (Korndurchmesser 2—5 μ) gemessen mit Hilfe des Zeißschen Spektralphotometers¹. Die Auswertung geschah nach *Schuster—Kubelka—Munck*: $\log k/s = \log \frac{(1-R_{\text{diff}})^2}{2 R_{\text{diff}}}$.

R_{diff} = Remission als Dezimalbruch anzugeben, k = Absorptionskoeffizient, s = Streukoeffizient, von der Wellenlänge unabhängig⁷.

Die charakteristische Farbkurve (Abb. 1) zeichnet sich durch eine intensive Bande (I) aus mit einem Maximum bei 14300 cm^{-1} . Eine zweite breite Bande (II) befindet sich im nahen UV im Bereich von 27000 cm^{-1} . Die Gestalt der Bande I entspricht keiner idealen Glockenkurve und es ist anzunehmen, daß noch mindestens zwei weitere Teilbanden im Bereich von 12000 – 13000 cm^{-1} und im Bereich von 15500 – 16500 cm^{-1} angedeutet sind. Da Cu^{2+} einen ²D-Grundterm besitzt, ist beim Vorhandensein eines kubischen Kristallfeldes (O_h oder T_d) nur eine Absorptionsbande im langwelligeren Bereich des Spektrums zu erwarten, was im Einklang mit der ermittelten Farbkurve steht. Die Frage nach der Art des dem Cu^{2+} zugeordneten Koordinationspolyeders

⁶ Siehe *Gmelin*, Handb. anorg. Chem., 8. Aufl. (1961), Syst. Nr. 60 (Kupfer), Teil B, S. 629.

⁷ *G. Kortüm, W. Braun und G. Herzog*, Angew. Chem. **75**, 653 (1963).

kann auf Grund des Spektrums dahingehend beantwortet werden, daß aller Wahrscheinlichkeit nach die Cu^{2+} von sechs O^{2-} oktaedrisch, wenn auch nicht regulär, umgeben sind. Dafür spricht die Lage der Bande I, wie

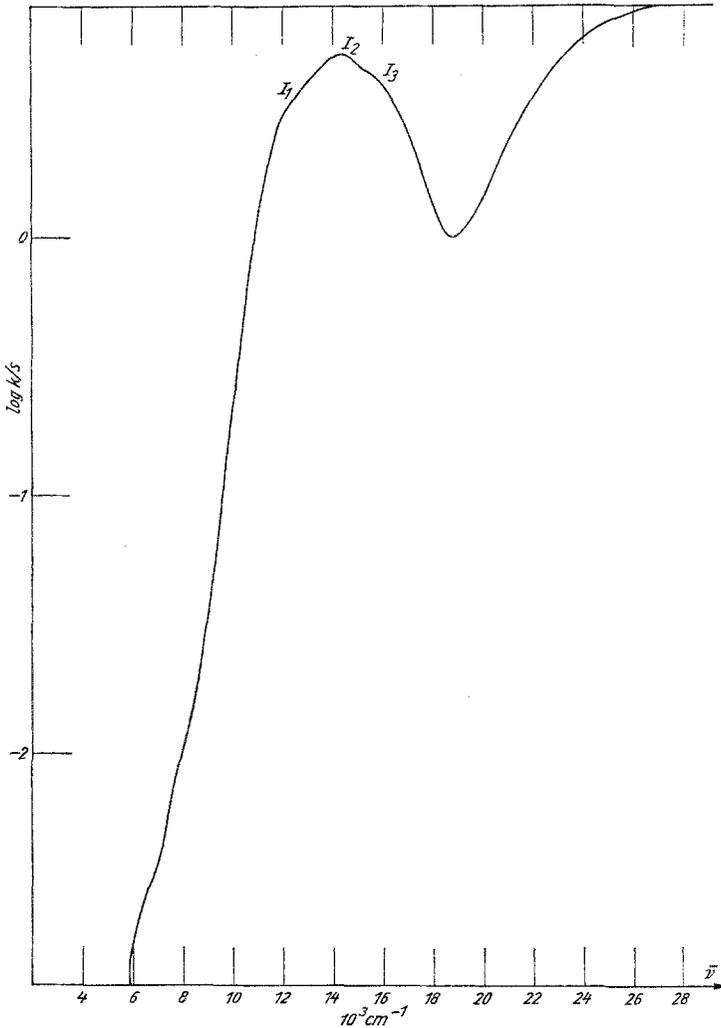


Abb. 1. Charakteristische Farbkurve von $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$.

z. B. aus einem Vergleich mit dem Spektrum des Spinells CuGa_2O_4 (Abb. 2) hervorgeht. Hierin ist sowohl die Bande des tetraedrisch als auch des oktaedrisch koordinierten Cu^{2+} zu erkennen (6300 bzw. 12500 cm^{-1}); Bande I der Indiumverbindung ist gegenüber der Oktaederbande des Kupfer-Galliumspinells um rund 2000 cm^{-1} in Richtung UV

verschoben, womit eine tetraedrische Koordination des Cu^{2+} in $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Bande II dürfte eine Elektronenübergangsbande sein. Eine nähere Diskussion des Absorptionsspektrums ist erst dann gegeben, wenn die Struktur der Verbindung geklärt ist.

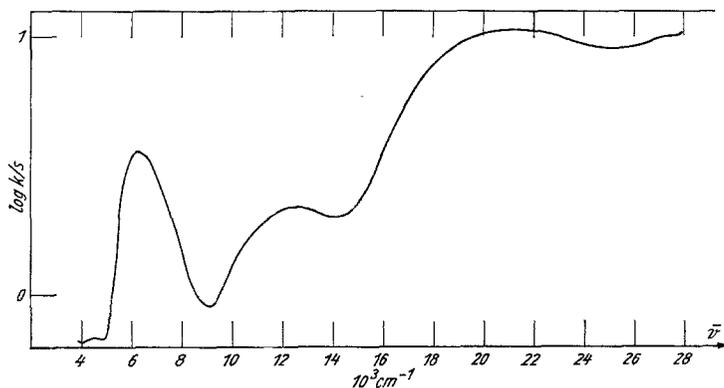


Abb. 2. Charakteristische Farbkurve von CuGa_2O_4

Spektralphotometrische Verfolgung der Verbindungsbildung

Da die Lichtabsorption der Ausgangsoxide CuO und In_2O_3 eine andere ist als die der Verbindung $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$, läßt sich die Reaktion beim Erhitzen eines Gemenges von CuCO_3 und In_2O_5 oder von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot aq$ und $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot aq$ spektralphotometrisch verfolgen. Aus dem Erscheinen der charakteristischen Bande I des $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ läßt sich schließen, daß die Bildung der Verbindung bei etwa 600°C einsetzt. Eine praktisch vollständige Umsetzung wurde bei 950°C innerhalb von 36 Std. erzielt.

System von CuO mit Oxiden der seltenen Erdmetalle vom C-Typ

Eine Reihe von Oxiden $R_2\text{O}_3$ der 3a-Gruppe des Periodensystems (Sc , Y), ferner der Lanthaniden (Tb – Lu) und auch des Thalliums(III) kristallisieren im gleichen Gittertyp wie In_2O_3 . Es bestand die Wahrscheinlichkeit, daß auch diese Oxide befähigt sind, Verbindungen mit CuO vom Typus Cu_2R_2O_5 einzugehen. Es ergab sich, daß tatsächlich folgende dem $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ analogen Verbindungen existieren: $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$, $\text{Cu}_2\text{Tb}_2\text{O}_5$, $\text{Cu}_2\text{Dy}_2\text{O}_5$, $\text{Cu}_2\text{Er}_2\text{O}_5$, $\text{Cu}_2\text{Yb}_2\text{O}_5$. Wahrscheinlich existieren auch die Verbindungen: $\text{Cu}_2\text{Ho}_2\text{O}_5$, $\text{Cu}_2\text{Tm}_2\text{O}_5$, $\text{Cu}_2\text{Lu}_2\text{O}_5$, $\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$.

Anders als die soeben genannten Oxide $R_2\text{O}_3$ verhält sich Gd_2O_3 gegenüber dem CuO . Bei 780°C entsteht eine Verbindung der Zusammensetzung CuGd_2O_4 , die schwarz ist und nach den Untersuchungen von Foex⁸ die

⁸ M. Foex, Bull. Soc. Chim. France 1961, 109.

gleiche Struktur wie K_2NiF_4 hat. Wir prüften auch die Frage, ob in $Cu_2In_2O_5$ ein teilweiser Ersatz des Indiums durch ein Lanthanid möglich ist. Diese Frage ist zu bejahen, da es gelang, die Mischphase $CuInYbO_4$ durch Sintern des Oxidgemisches bei $1070^\circ C$ darzustellen. In den Röntgenogrammen (*Guinier*-Aufnahmen) waren die Reflexe $h'k'0$ scharf, während die Reflexe $h'k'l'$ mit $l' \neq 0$ unscharf waren. Dies läßt darauf schließen, daß die Koordinaten der z' -Richtung stärkere Abweichungen von der mittleren Lage als die der x' - bzw. y' -Richtung hatten.

Die Pulveraufnahmen der Verbindungen $Cu_2R_2O_5$ ließen sich wie das Röntgenogramm von $Cu_2In_2O_5$ orthorhombisch indizieren. Es ergaben sich die in Tab. 2 aufgeführten Gitterkonstanten. Wie aus Abb. 3 hervorgeht, hat eine Vergrößerung des Radius von R^{3+} eine beträchtliche Abnahme der Achsenverhältnisse a'/c' und b'/c' zur Folge, da die kurze Achse c' relativ stark wächst. Ein derartiges Verhalten steht mit einer zunehmenden Verzerrung des CuO_6 -Oktaeders im Einklang (vgl. den folgenden Abschnitt).

Spektralphotometrische Untersuchung

Betrachtet man die Farbkurven (Abb. 4), so erkennt man, daß mit zunehmendem Radius des 3wertigen Ions eine Verstärkung der bereits erwähnten Aufspaltung der Bande I erfolgt (vgl. Tab. 2). Dies würde ebenfalls auf eine zunehmende Verzerrung des CuO_6 -Oktaeders schließen lassen. Die Änderung der Farbkurven mit zunehmendem Radius von R^{3+} kommt auch in der Änderung der visuellen Farbe zum Ausdruck (Tab. 3). Unter dem Polarisations-

Tabelle 2. Gitterkonstanten und Bandenlagen

	$Cu_2In_2O_5$	$Cu_2Yb_2O_5$	$Cu_2Er_2O_5$	$Cu_2Y_2O_5$	$Cu_2Dy_2O_5$	$Cu_2Tb_2O_5$
a'	24,62 ± 0,01	24,70 ± 0,01	24,88 ± 0,01	24,92 ± 0,01	24,97 ± 0,01	25,02 ± 0,02
b'	10,537 ± 0,005	10,702 ± 0,005	10,777 ± 0,005	10,801 ± 0,005	10,840 ± 0,005	10,855 ± 0,008
c'	3,280 ± 0,003	3,435 ± 0,003	3,469 ± 0,003	3,495 ± 0,003	3,521 ± 0,003	3,539 ± 0,005
Maximum I_2	14 300 cm^{-1}	14 300	14 300	14 300	14 400	
Teilmaximum I_1 *	≈ 12 000	≈ 12 000	≈ 11 700	≈ 11 500	≈ 11 500	
Teilmaximum I_3 *	≈ 16 000	≈ 16 500	≈ 16 700	≈ 17 300	≈ 17 500	

* Diesen Banden sind nur als Schulter angedeutet.

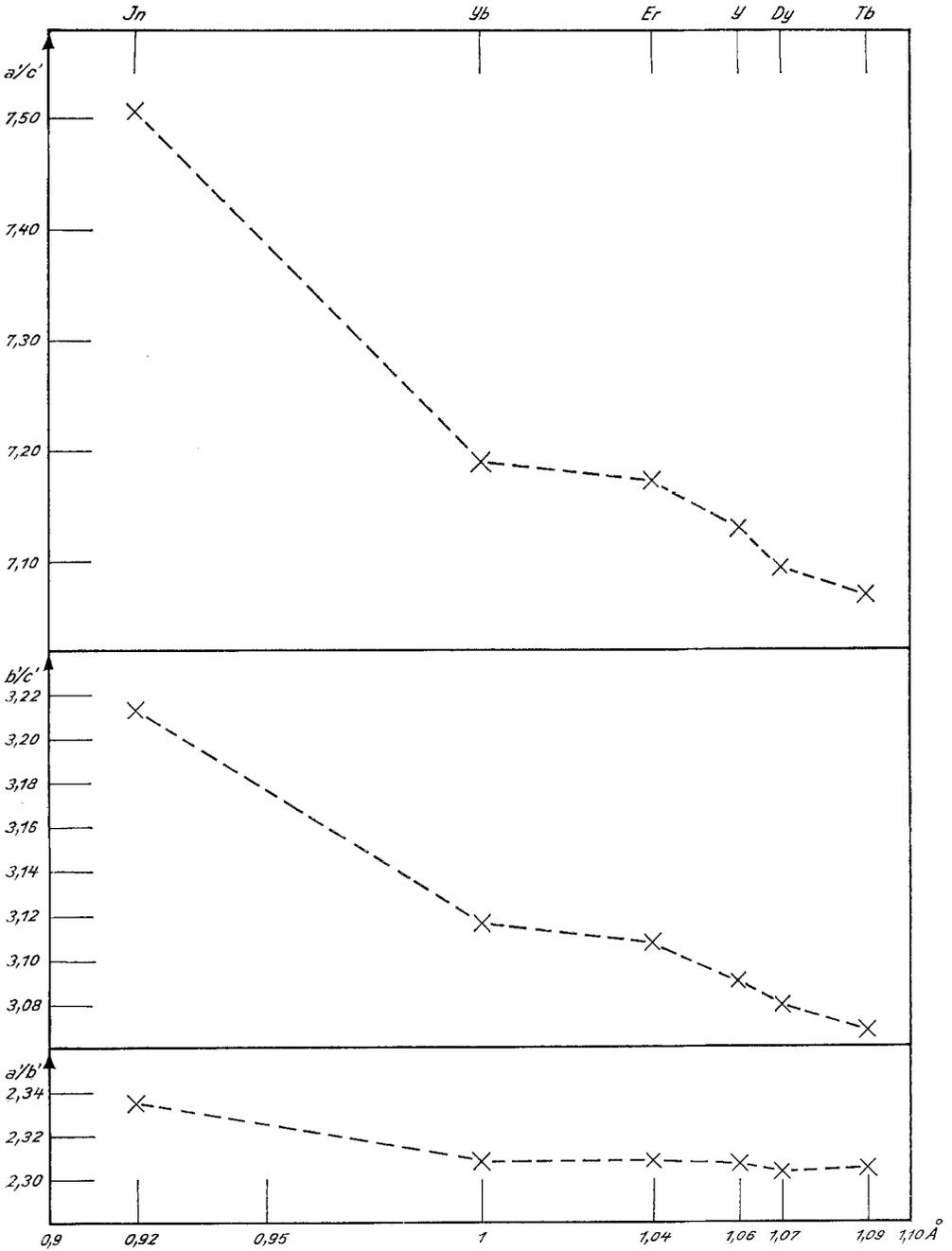


Abb. 3. Verhältnis der Gitterkonstanten: a'/c' , b'/c' , a'/b' , aufgetragen gegen den Ionenradius (nach Goldschmidt) von R in den Verbindungen $\text{Cu}_2\text{R}_2\text{O}_6$.

mikroskop erweisen sich die Substanzen als doppelbrechend. $\text{Cu}_2\text{Er}_2\text{O}_5$ und $\text{Cu}_2\text{Dy}_2\text{O}_5$ zeigen deutlichen Pleochroismus (grün nach blau), was auf Grund der Farbkurve bereits zu erwarten war (Aufspaltung von

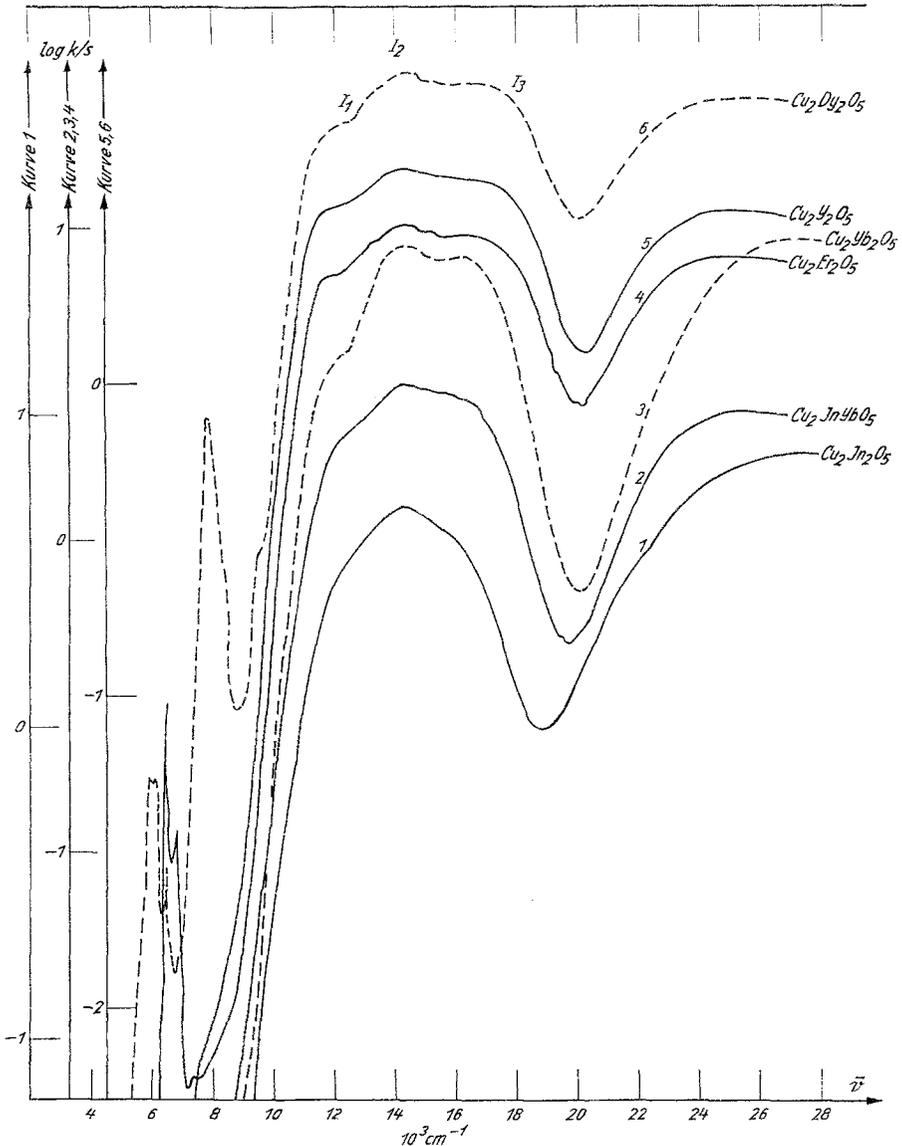


Abb. 4. Charakteristische Farbkurven.

Die bei Wellenzahlen $< 9000 \text{ cm}^{-1}$ vorhandenen Banden in den Kurven 4 und 6 sind durch die Lichtabsorption des Erbiums bzw. Dysprosiums bedingt. Die Zuordnung der 3 Ordinaten ist jeweils am oberen Ende derselben vermerkt

Bande I). Auch die Farbkurven der anderen Substanzen deuten auf Pleochroismus hin, der jedoch schwächer ausgeprägt ist.

Unsere Arbeiten werden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

Tabelle 3. Visuelle Farbe der Verbindungen $\text{Cu}_2\text{R}_2\text{O}_5$

R_2	In_2	InYb	Yb_2	Er_2	Y_2	Dy_2
Visuelle Farbe	smaragdgrün	grün	türkisgrün	bläulichgrün	blaugrün	

Tabelle 4. $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ Reflexe der Pulveraufnahme*
Gitterkonstanten: $a' = 24,62$, $b' = 10,537$, $c' = 3,280$

d	$h'k'l'$	I	$1/d^2$	$1/d^2$ ber.	d	$h'k'l'$	I	$1/d^2$	$1/d^2$ ber.
4,8389	220	4	0,0427	0,0426	1,4850	14.2.1	40	0,4535	0,4524
4,0002	420	12	0,0625	0,0624	1,4754	16.2.0	8	0,4594	0,4584
3,2320	620	24	0,0957	0,0954	1,4614	14.4.0	12	0,4682	0,4675
3,0686	800	12	0,1062	0,1056	1,4480	661	12	0,4769	0,4767
2,7830	021	16	0,1291	0,1290	1,4297	10.6.0	4	0,4892	0,4893
2,7134	221	100	0,1359	0,1356	1,3947	822	36	0,5141	0,5136
2,6524	820	80	0,1422	0,1416	1,3918	042	16	0,5162	0,5161
2,6332	040	20	0,1442	0,1441	1,3825	861	40	0,5232	0,5229
2,5760	240	12	0,1507	0,1507		14.4.1			0,5605
2,5590	601	36	0,1527	0,1524	1,3347	12.6.0	12	0,5613	0,5619
	621			0,1884	1,3318	16.4.0	4	0,5638	0,5665
2,3015	331	8	0,1888	0,1889	1,3247	18.2.0	4	0,5699	0,5706
2,2264	10.2.0	8	0,2017	0,2010	1,3202	10.2.2	4	0,5737	0,5730
2,0632	821	4	0,2349	0,2346	1,3094	280	24	0,5832	0,5831
2,0480	12.0.0	12	0,2384	0,2376	1,3074	932	4	0,5850	0,5867
1,9661	10.0.1	12	0,2587	0,2580	1,2879	480	8	0,6029	0,6029
1,9475	441	40	0,2636	0,2635	1,2801	12.0.2	12	0,6103	0,6096
1,9091	12.2.0	16	0,2744	0,2736	1,2616	18.0.1	4	0,6283	0,6276
1,8354	641	40	0,2969	0,2965	1,2419	14.6.0	8	0,6484	0,6477
1,7977	10.4.0	4	0,3094	0,3094	1,2351	12.6.1	12	0,6555	0,6549
1,7080	841	32	0,3428	0,3427	1,2302	20.0.0	20	0,6608	0,6600
1,6665	14.2.0	4	0,3601	0,3594		10.4.2			0,6811
1,6492	12.2.1	4	0,3677	0,3666	1,2115	880	20	0,6813	0,6821
1,6408	002	16	0,3714	0,3720		481			0,6959
	112			0,3826	1,1988	20.2.0	24	0,6958	0,6960
1,6139	660	24	0,3839	0,3836	1,1614	10.8.0	32	0,7414	0,7415
1,5481	061	32	0,4173	0,4173	1,1503	662	40	0,7557	0,7557
1,5376	16.0.0	12	0,4230	0,4224					
1,5232	860	12	0,4310	0,4299					
1,5129	422	12	0,4369	0,4344					
1,4989	461	4	0,4451	0,4436					

* Gefilterte Cr-Strahlung.

Experimenteller Teil

Die Substanzen wurden durch inniges Mischen von CuCO_3 und der Oxide der dreiwertigen Metalle und nachfolgendes Sintern erhalten. Die Reaktion verlief am besten bei $950\text{--}1000^\circ\text{C}$. Bei niederen Temperaturen war es schwierig, das Ende der Reaktion zu erreichen, während bei höheren Temperaturen die Gefahr der Cu_2O -Bildung bestand.

Einkristalle von $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ wurden aus einer KF-Schmelze erhalten. In einem Platintiegel wurden 4 g $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ und 25 g $\text{KF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zur Vertreibung des Kristallwassers zunächst langsam und schließlich zum Schmelzen bis auf 1090°C erhitzt. Dann wurde unter Verwendung eines *Simon—Müller*-Tiegelofens innerhalb von 20 Stdn. langsam von 1090 bis auf 900°C abgekühlt. Die Kristallite waren etwa $0,5$ mm lang.

Röntgenogramme: Pulveraufnahmen mit *Seemann*-Kamera (Umfang 360 mm) und *Guinier*-Kamera. Die Indizierung des Debyeogrammes des $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ stützt sich auf einen Vergleich der abgeschätzten Intensitäten der Pulveraufnahme mit den photometrierten Intensitäten von *Weissenberg*-Aufnahmen. Die Indizierungen der Debyeogramme der anderen Substanzen wurden durch Vergleich mit dem Debyeogramm von $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ gewonnen