

Die Lichtabsorption des Ni^{2+} und Co^{2+} in Molybdaten(VI)

Von

Horst Kasper¹

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Rheinischen Friedrich-Wilhelm-Universität zu Bonn

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Februar 1968)

Die Lichtabsorption von CoMoO_4 , $\text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{MoO}_4$, NiMoO_4 und $\text{Ni}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{MoO}_4$ wird untersucht. Es zeigt sich, daß die verschiedenartigen Strukturen bei Molybdaten $M^{\text{II}}\text{MoO}_4$ ($M^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Ni, Co}$) durch Unterschiede in der Kristallfeldstabilisierung der M^{II} bedingt sind.

The absorption of light by CoMoO_4 , $\text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{MoO}_4$, NiMoO_4 and $\text{Ni}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{MoO}_4$ has been investigated. It was found that the different types of structure of the molybdates $M^{\text{II}}\text{MoO}_4$ ($M^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Ni, Co}$) are due to differences of the crystal field stabilization of M^{II} .

1. Einleitung und Problemstellung

Vor einiger Zeit konnte über die Lichtabsorption des Ni^{2+} und Co^{2+} in Niobaten, Tantalaten und Wolframaten² berichtet werden, und es zeigte sich, daß die Stärke des Kristallfeldes erheblich von der vorliegenden Struktur und von der Art des hochgeladenen Kations (Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+}) abhängt. In dieser Arbeit wird die Lichtabsorption des Ni^{2+} und Co^{2+} in Molybdaten untersucht.

2. Kristallchemische Grundlagen

Während häufig Molybdate und Wolframate im gleichen Gittertypus kristallisieren, liegen die Verhältnisse bei den Ni-, Co- und Mg-Verbindungen anders. Werden NiMoO_4 , CoMoO_4 und MgMoO_4 unter Druck darge-

¹ Jetzt: Lincoln Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Lexington/Mass. 02173/USA.

² H. Kasper, Mh. Chem. 98, 2104 (1967).

stellt³, so findet man die gleiche Struktur wie bei den Wolframaten NiWO₄, CoWO₄ und MgWO₄ (Wolframit), die von einer hexagonal dichten Sauerstoffpackung abgeleitet werden kann, in der die Oktaederlückenschichten jeweils zur Hälfte entweder mit M²⁺ (M = Ni, Co, Mg) oder W⁶⁺ besetzt sind. Demgegenüber sind die Sauerstoffionen in den unter Normaldruck dargestellten Phasen NiMoO₄, CoMoO₄ (beide CoMoO₄-Struktur⁴) und MgMoO₄, MnMoO₄ (beide MnMoO₄-Struktur⁵) nicht dichtgepackt.

Die Strukturtypen CoMoO₄ und MnMoO₄ unterscheiden sich vor allem durch die Koordinationszahl des Mo⁶⁺, die von 4 (beim MnMoO₄) durch Heranrücken zweier entfernterer Sauerstoffatome beim CoMoO₄ auf 6 erhöht wird⁵, womit eine Schrumpfung des Zellvolumens um etwa 10% verbunden ist. Die Abstände Kation—Anionen liegen zwischen folgenden Grenzwerten, wobei zu beachten ist, daß M^{II} und M^{VI} im Wolframitgitter nur je eine Punktlage, dagegen im NiMoO₄, CoMoO₄ und MnMoO₄ je zwei Punktlagen besetzen.

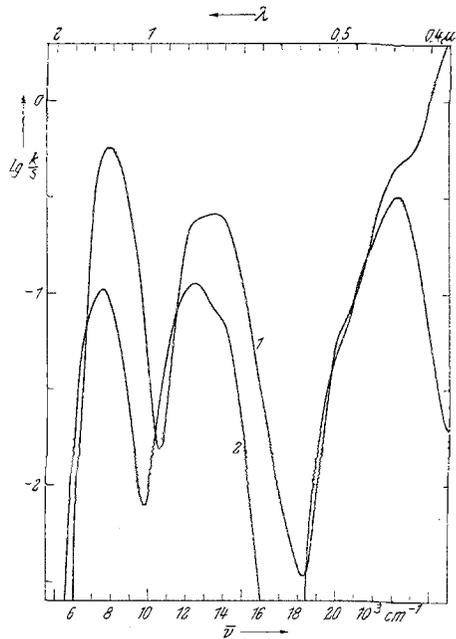


Abb. 1. Die Lichtabsorption des Ni²⁺
1: NiMoO₄, 2: Ni_{0,1}Mg_{0,9}MoO₄

NiWO ₄ ⁶ : Ni—O	2,02—2,13 Å	W—O	1,79 (4) 2,19 (2) Å
CoMoO ₄ ⁴ : Co—O	2,01—2,17 Å	Mo—O	1,72—1,98 (4) 2,32 (2) Å
MnMoO ₄ ⁵ : Mn—O	2,09—2,25 Å	Mo—O	1,73—1,85 (4) Å.

3. Die Lichtabsorption des Ni²⁺

Die Lichtabsorption des Ni²⁺ im NiMoO₄ ist charakteristisch für oktaedrisches Ni²⁺ (Abb. 1). Das dem Übergang ³A₂(³F) → ³T₂(³F) zuzuordnende Maximum liegt bei 7900 cm⁻¹ und ist gut ausgeprägt. Die den Übergängen nach ³T₁(³F) und ¹E(¹D) zuzuordnenden Banden überlagern

³ A. P. Young und C. M. Schwartz, Science **141**, 348 (1963).

⁴ G. W. Smith und J. A. Ibers, Acta Cryst. **19**, 269 (1965).

⁵ S. C. Abrahams und J. M. Reddy, J. Chem. Physics **43**, 2533 (1965).

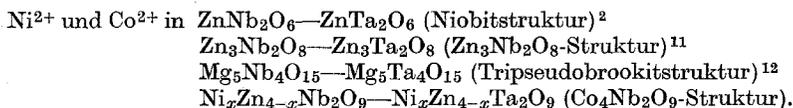
⁶ R. O. Keeling, Jr., Acta Cryst. **10**, 209 (1957).

sich und können deshalb zahlenmäßig nicht genau bestimmt werden. Die Übergänge nach ${}^1T_2({}^1D)$ und ${}^3T_1({}^3P)$ findet man nur als Schulter bei $20\,000\text{ cm}^{-1}$ bzw. $23\,000\text{ cm}^{-1}$ ausgeprägt. Obwohl hier zwei kristallographische Punktlagen des Ni^{2+} besetzt sind, zeigt sich dies im Absorptionsspektrum nicht. Es ergibt sich hieraus ein weiteres Beispiel dafür, daß sich die Kristallfeldparameter Δ der zweiwertigen Kationen [M^{2+}] in ein und demselben Gitter trotz zwei verschiedener kristallographischer Punktlagen im allgemeinen kaum unterscheiden (vgl. $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ - und Ilmenitphasen⁷).

Besonders auffallend sind in der Lichtabsorption des NiMoO_4 die hohen Intensitäten gegenüber dem Untergrund, wie sie auch bei NiTiO_3 ⁸ und NiNb_2O_6 ² vorhanden sind im Gegensatz zur Absorption von Mischkristallen $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ ^{9, 10} mit regulär oktaedrischem Ni^{2+} . Dies hängt damit zusammen, daß bei einer Verlagerung der Kationen aus dem Oktaedermittelpunkt die Zentrosymmetrie nicht mehr vorhanden ist und die d^n-d^n -Übergänge nicht mehr *Laporte*-verboten sind, wie es auch bei tetraedrischer Koordination der Fall ist. Mit zunehmender Abweichung des Kristallfeldes von der Zentrosymmetrie nimmt entsprechend die Intensität der Absorptionsbanden zu.

Besonders interessant wäre ein Vergleich mit der Lichtabsorption der Wolframit-Hochdruckmodifikation. Da diese Phase nicht vorlag, war zu fragen, ob statt dessen ein Vergleich mit NiWO_4 sinnvoll sei.

Bisher sind keine Vergleiche der Lichtabsorption von isostrukturellen Wolframaten(VI) und Molybdaten(VI) bekannt, aber bei den Niobaten(V) und Tantalaten(V) wurden folgende homologe Phasen untersucht:



In allen genannten Fällen ergeben sich nur geringe Unterschiede zwischen den charakteristischen Farbkurven, so daß man dies auch bei den Farbkurven von NiWO_4 und der Hochdruckmodifikation NiMoO_4 mit Wolframitstruktur erwarten muß. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, ist der Kristallfeldstärkeparameter Δ für NiMoO_4 (CoMoO₄-Typus) um 600 cm^{-1} größer als für NiWO_4 . Die größere Kristallfeldstabilisierung des Ni^{2+} ist dementsprechend wesentliche Ursache für die Bildung eines anderen Gitters bei Normaldruck. Nach den

⁷ H. Kasper, Dissertation, Univ. Bonn 1965.

⁸ O. Schmitz-Du Mont und H. Kasper, Mh. Chem. **95**, 1434 (1964).

⁹ O. Schmitz-Du Mont, H. Gössling und H. Brokopf, Z. anorg. allgem. Chem. **300**, 159 (1959).

¹⁰ D. Reinen, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **69**, 82 (1965).

¹¹ H. Kasper, Z. anorg. allgem. Chem. **355**, 1 (1967).

¹² H. Kasper, Z. anorg. allgem. Chem. **354**, 208 (1967).

¹³ H. G. Drickamer, in: Solids under Pressure (edited by W. Paul and D. M. Warschauer), New York 1963.

Untersuchungen *Drickamers*¹³ tritt bei Druckerhöhung eine Zunahme der Kristallfeldstärke auf; dies braucht aber nicht für Phasenumwandlungen zu gelten, bei denen das Gesamtvolumen schrumpft, aber auf Grund der Strukturänderung ein Teil der Bindungen Kation-Anion *geschwächt* wird.

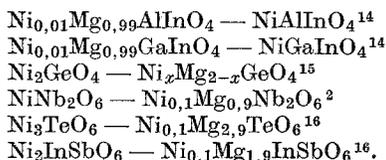
Die Lichtabsorption des Ni²⁺ im Ni_{0,1}Mg_{0,9}MoO₄ (MnMoO₄-Typus) zeigt wie beim NiMoO₄ sehr intensiv die Banden des [Ni²⁺]⁶, die aber nach IR verschoben sind (Tab. 1). Der Feldstärkeparameter Δ des Ni²⁺ ist in

Tabelle 1. Die Lichtabsorption des Ni²⁺, Wellenzahlen in [cm⁻¹]

	Δ = ³ T _{2g} (³ F)	³ A ₂ (³ F)	¹ E	¹ T ₂	³ T ₁ (³ P)	B
1. NiMoO ₄	7900	(12 800)	(13 500)	(20 000)	(23 000)	(830)
2. Ni _{0,1} Mg _{0,9} MoO ₄	7450	12 300	(14 000)	(19 500)	23 200	890
3. NiWO ₄	7300	12 100	(13 600)	(19 500)	22 100	820

1: CoMoO₄-Struktur, 2: MnMoO₄-Struktur, 3: Wolframitstruktur.

der reinen Ni-Verbindung um 450 cm⁻¹ größer als in der mit Ni dotierten Mg-Phase. Während bei gleicher Struktur von Ni- und Mg-Verbindung kaum Unterschiede im Feldstärkeparameter Δ des Ni²⁺ auftreten, ist bei verschiedener Struktur das Kristallfeld der mit Ni dotierten Mg-Verbindung erheblich schwächer als in der reinen Ni-Verbindung, wie auch andere Beispiele zeigen:



Dieses Verhalten ist bedingt durch die Edelgaskonfiguration von Mg²⁺, die auch in stark verzerrten Oktaederlücken zu verhältnismäßig starken Bindungen Mg²⁺—O²⁻ führt, während bei Ni²⁺-Verbindungen die regulär oktaedrische Koordination wegen der in diesem Fall besonders großen Kristallfeldstabilisierung des Grundterms ³A₂(³F) (*t*_{2g}⁶*e*_g²) von [Ni²⁺]⁶ bevorzugt ist.

4. Die Lichtabsorption des Co²⁺

Die Farbe der Co²⁺-haltigen Phasen hängt von ihrer Vorbehandlung ab. Während gesintertes CoMoO₄ dunkelviolet ist (Farbkurve: Abb. 2), verfärbt sich die Substanz beim Zerreiben nach Grün und das zerriebene

¹⁴ O. Schmitz-Du Mont und H. Kasper, Z. anorg. allgem. Chem. **341**, 252 (1965).

¹⁵ D. Reinen, Habilitationsschrift, Bonn 1965.

¹⁶ H. Kasper, Z. anorg. allgem. Chem. **356**, 329 (1968).

Pulver ist dunkelgrün. Beim $\text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{MoO}_4$ ändert sich die Farbe nicht so stark; aus einem leuchtenden Violett wird beim Zerreiben ein Grauviolett. Diese Änderung der Farbe wird auch in der Lichtabsorption deutlich; es zeigt sich nach dem Zerreiben im IR eine Abnahme der

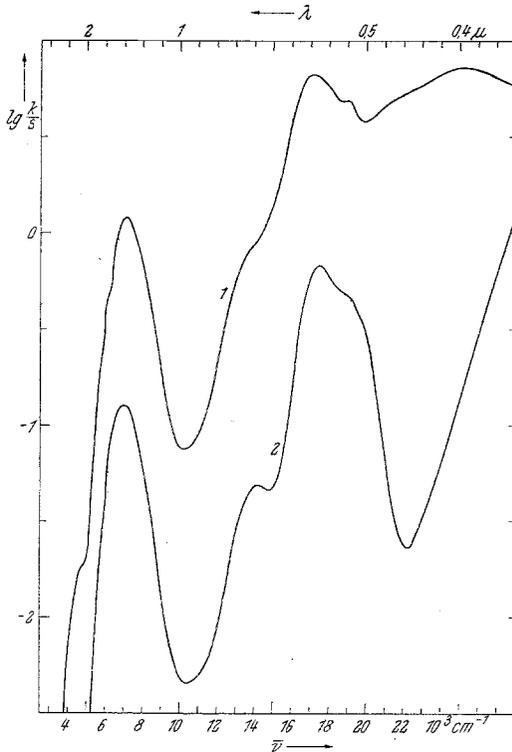


Abb. 2. Die Lichtabsorption des Co^{2+}
1: CoMoO_4 , 2: $\text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{MoO}_4$

Intensität der Banden, während im UV besonders bei Wellenzahlen zwischen $20\,000\text{ cm}^{-1}$ und $25\,000\text{ cm}^{-1}$ eine Verstärkung der kontinuierlichen Absorption gefunden wird. Röntgenographisch wurden gleichzeitig keine Unterschiede beobachtet.

Die Wellenzahlen der Banden des CoMoO_4 wurden bereits von *Doyle*, *McGuire* und *Clark*¹⁷ mitgeteilt, jedoch wurde die für die Beurteilung besonders wichtige Bande des Überganges $4\text{T}_1(4\text{F}) \rightarrow 4\text{T}_2(4\text{F})$ nicht angegeben. Vergleicht man mit CoWO_4 (Tab. 2), so findet man — analog zu den entsprechenden Ni-Verbindungen — beim CoWO_4 die Banden nach IR verschoben.

¹⁷ W. P. Doyle, G. McGuire und G. M. Clark, J. Inorg. Nucl. Chem. **28**, 1185 (1966).

Tabelle 2. Die Lichtabsorption des Co²⁺, Wellenzahlen in [cm⁻¹]

	⁴ T ₂ (⁴ F)	⁴ A ₂ (⁴ F)	⁴ T ₁ (⁴ P)	² T ₂
CoMoO ₄	7200		17 200	19 000
Co _{0,1} Mg _{0,9} MoO ₄	7000	14 000	16 500	(19 200)
CoWO ₄	6500	13 100	17 100	(20 000)
				19 200

Eine Bestimmung des Feldstärkeparameters Δ ist beim CoMoO₄ schwierig, da man einerseits wegen der Abweichungen von der regulären Oktaedersymmetrie mit einer besonderen Stabilisierung einer Komponente des ⁴T₁(⁴F)-Grundterms rechnen muß, andererseits aber die dem Übergang ⁴T₁(⁴F) → ⁴A₂(⁴F) entsprechende Bande nur als Schulter vorhanden ist, deren Abstand von der ersten Bande dem Feldstärkeparameter Δ entspricht. Die IR-Verschiebung der ersten Bande ist aber bei den Phasen CoMoO₄ → CoWO₄ (700 cm⁻¹) ungefähr gleich groß wie die Verschiebung der ersten Bande (600 cm⁻¹) und der gleichgroßen Änderung von Δ bei den Ni-haltigen Phasen.

Die Farbkurve der Phase Co_{0,1}Mg_{0,9}MoO₄ zeigt die Banden des [Co²⁺]⁶ (Abb. 2). Sie sind dem CoMoO₄ gegenüber wesentlich geringer nach IR verschoben, als dies bei den analogen Ni-Verbindungen der Fall ist. Dies bestätigt erneut, daß das kristallchemische Verhalten des Co²⁺ gegenüber verzerrten Koordinationsoktaedern zwischen dem von Ni²⁺ und Mg²⁺ liegt.

Experimenteller Teil

Die Substanzen wurden aus feingepulverten, zu Preßkörpern geformten Oxid- und Carbonatgemischen hergestellt (Tab. 3).

Tabelle 3. Sinterbedingungen und visuelle Farben der Molybdate(VI)

Phase	Sinter- temp., °C	Sinter- zeit, Std.	Farbe nach der Sinterung	stark zerrieben
NiMoO ₄	640	2	hellgrün	
Ni _{0,1} Mg _{0,9} MoO ₄	800	4	gelb	
CoMoO ₄	640	2	dunkelviolet	dunkelgrün
Co _{0,1} MoO ₄	800	4	violet	grauviolet

Die Reflektionsspektren der Kristallpulver wurden mit dem Spektralphotometer der Firma ZEISS PMQII mit Infrasil-Optik gemessen (MgMoO₄

Weißstandard). Die wiedergegebenen charakteristischen Farbkurven wurden nach der Beziehung von *Schuster—Kubelka—Munck*

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

aus der diffusen Reflektion erhalten.

(k = Absorptionskoeffizient, s = Streukoeffizient, R_{diff} = Bruchteil der remittierten Strahlung.)

Auch an dieser Stelle möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. O. Schmitz-Du Mont, für seine freundliche Unterstützung, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre finanzielle Hilfe herzlich danken.