

## Über die Lichtabsorption des zweiwertigen Kupfers in oxidischen Phasen

Von

**O. Schmitz-Du Mont**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Februar 1968)

Die in einer Mitteilung über die Lichtabsorption des zweiwertigen Kupfers im System  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  wiedergegebenen Farbkurven<sup>1</sup> zeichnen sich durch *zwei* Hauptabsorptionsbanden I und II aus, von denen die erstere in *drei* Maxima aufgespalten erscheint. Da der homogene Mischkristall mit  $0 < x \leq 0,2$  kubisch kristallisiert und beim Vorhandensein eines statischen *Jahn—Teller*-Effektes maximal nur drei Banden im Absorptionsspektrum zu erwarten sind, war es von vornherein fraglich, ob es sich hier um eine echte Bandenaufspaltung handelt. Eine nochmalige Untersuchung mit hochgeglühtem MgO (1200° C, 24 Stdn.) als Weiß-Standard bei den Remissionsmessungen ergab die in Abb. 1 wiedergegebenen Farbkurven. Hier zeigt Bande I nicht mehr die mehrfache Aufspaltung. Sie weist im Falle des Mischkristalles  $\text{Cu}_{0,075}\text{Mg}_{0,925}\text{O}$  lediglich eine *Schulter* im Bereich von 4500—5000  $\text{cm}^{-1}$  auf. Wird die Cu-Konzentration herabgesetzt ( $x = 0,05$  und  $0,025$ ), so erscheint die Schulter nunmehr als freistehendes Maximum, das gegenüber dem Hauptmaximum bei 5700  $\text{cm}^{-1}$  um so höher ist, je niedriger die Cu-Konzentration gewählt wurde. Dies deutet darauf hin, daß die Schulter bzw. das hieraus hervorgehende Maximum durch die Natur des gewählten Weiß-Standards und *nicht* durch die charakteristische Lichtabsorption des in MgO isomorph eingebauten  $\text{Cu}^{2+}$  bedingt ist. Verwendet man im Bereich zwischen 4000 und 8000  $\text{cm}^{-1}$  als Weiß-Standard  $\text{Sr}_2\text{ZnTeO}_6$ , so fehlt in Bande I die Schulter bzw. das sich hieraus mit abnehmender Cu-Konzentration entwickelnde

<sup>1</sup> O. Schmitz-Du Mont und H. Fendel, Mh. Chem. **96**, 495 (1965).

Maximum vollkommen, wie *Reinen*<sup>2</sup> zeigen konnte. Nunmehr läßt sich das Spektrum des Mischkristalles  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  unter der Annahme einer durch den *Jahn—Teller*-Effekt bedingten tetragonalen Verzerrung des  $\text{CuO}_6$ -Oktaeders deuten<sup>2</sup>.

In einer weiteren Mitteilung<sup>3</sup> wurde u. a. auch über die Lichtabsorption des Ägyptisch-Blaus berichtet. In der wiedergegebenen Farbkurve

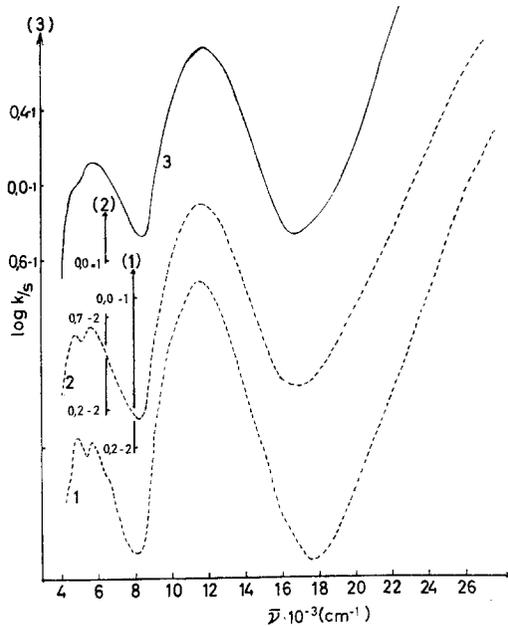


Abb. 1. Lichtabsorption der Mischkristalle  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ . Kurve 1:  $x = 0,025$ , Kurve 2:  $x = 0,05$ , Kurve 3:  $x = 0,075$

sind drei freistehende Maxima I, II und III bei  $8800$ ,  $12\,700$  und  $15\,900\text{ cm}^{-1}$  sowie eine schwach ausgeprägte Schulter zu erkennen. *Ludi* und *Giovanoli*<sup>4</sup> machten die Beobachtung, daß durch Extrahieren des Pigmentes mit Salzsäure das Maximum I zum Verschwinden gebracht werden kann. Hieraus folgern sie, daß Bande I *nicht* der Lichtabsorption des Ägyptisch-Blaus zugeschrieben werden kann. Wir können dies bestätigen. Abb. 2 zeigt die Farbkurve (Kurve 1) eines Gemisches  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{CaCO}_3 + 4\text{SiO}_2]$ , entsprechend der Zusammensetzung  $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$ , nach

<sup>2</sup> *D. Reinen*, Z. Naturf. **23 a**, 521 (1968).

<sup>3</sup> *O. Schmitz-Du Mont*, *H. Fendel*, *M. Hassanein* und *Helga Weissenfeld*, Mh. Chem. **97**, 1660 (1966).

<sup>4</sup> *A. Ludi* und *R. Giovanoli*, Naturwiss. **54**, 88 (1967). Vgl. *M. G. Clarc* und *R. G. Burns*, J. Chem. Soc. [London] **A 1967**, 1034.

140stdg. Sintern bei  $950^{\circ}\text{C}$ . Die Kurve weist eine Schulter bei  $8000\text{ cm}^{-1}$  auf, die nach dem Abkühlen der Probe auf  $77^{\circ}\text{K}$  noch deutlicher im Bereich von  $8000$  bis  $9000\text{ cm}^{-1}$  hervortritt (Kurve 2). Nach der Behandlung der Substanz mit siedender Salzsäure (7 Tage mit  $2n\text{-HCl}$  zum

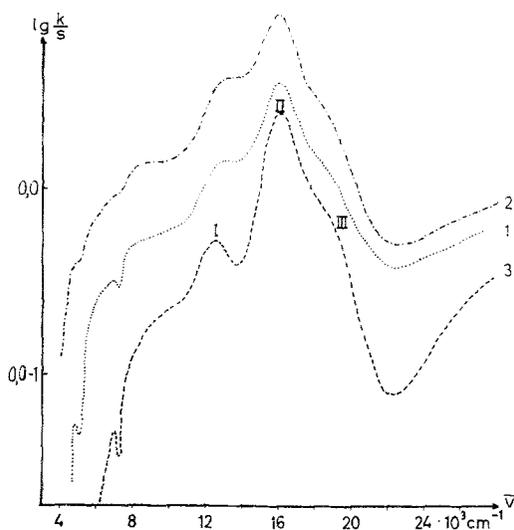


Abb. 2. Lichtabsorption des Ägyptisch-Blaus. Kurve 1: Substanzgemisch 140 Stdn. bei  $950^{\circ}\text{C}$  gesintert; Remissionsmessung bei  $293^{\circ}\text{K}$  ( $\text{MgO}$  als Weiß-Standard), Kurve 2: Remissionsmessung bei  $77^{\circ}\text{K}$ , Kurve 3: Nach der Extraktion mit  $2n\text{-HCl}$

Sieden erhitzt) ist die Schulter nur noch ganz schwach erkennbar (Kurve 3). Ein Vergleich mit der von *Ludi* und *Giovanoli* wiedergegebenen Kurve ist im längerwelligen Bereich ( $\bar{\nu} < 9000\text{ cm}^{-1}$ ) nicht möglich, da aus

Tabelle 1

Banden	Lage der Banden $\text{cm}^{-1}$	
	eigene Messungen	Messungen von <i>Ludi</i> und <i>Giovanoli</i>
I	12 600	12 900
II	16 000	15 900
III	$\approx 18 500$	18 800

ihrer Kurve die Meßdaten für den Wellenzahlenbereich  $< 8500\text{ cm}^{-1}$  nicht zu entnehmen ist. Im übrigen stimmen die von uns gefundenen Bandenlagen mit den von *Ludi* und *Giovanoli* angegebenen befriedigend überein (Tab. 1). Während jedoch in der von uns gefundenen Farbkurve

(Abb. 2, Kurve 3) Bande I als freistehendes Maximum hervortritt, gibt sich diese Bande in der von *Ludi* und *Giovanoli* erhaltenen nur durch eine Schulter zu erkennen.

Durch die Behandlung der Substanz mit Salzsäure nahm der Gehalt an  $\text{CuO}'$  und  $\text{CaO}$  ab, so daß die Zusammensetzung des Pigmentes der Formel  $\text{Ca}_{10}\text{Cu}_8\text{Si}_{41}\text{O}_{100}$  und nicht mehr der theoretischen ( $\text{Ca}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Si}_{40}\text{O}_{100} = \text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ) entsprach. Offenbar war die durch Sintern dargestellte Substanz nicht ganz einheitlich. Die Frage ist nun, wodurch die Bande bei etwa  $8000\text{ cm}^{-1}$  verursacht wurde. Nach den bisher von uns erhaltenen Farbkurven des  $\text{Cu}^{2+}$  zu urteilen, kommt nur *tetraedrisch* koordiniertes  $\text{Cu}^{2+}$  in Betracht (vgl. die Farbkurve von  $\text{Cu}_{0,05}\text{Zn}_{1,95}\text{SiO}_4$ <sup>5</sup>).

Für die Unterstützung unserer Arbeiten über das Problem „Farbe und Konstitution anorganischer Feststoffe“ seitens der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Herrn Ministerpräsidenten des Landes Nordrhein-Westfalen (Landesamt für Forschung) sei auch an dieser Stelle unser Dank ausgesprochen.

<sup>5</sup> l. c.<sup>3</sup>, u. zw. S. 1672.