

## $\text{Cu}^{1+}$ -haltige Doppeloxide mit seltenen Erdmetallen<sup>1</sup>

Von HANS HAAS und ERNST KORDES

Chemisches Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 15. März 1968)

### Abstract

$\text{Cu}_2\text{O}$  reacts with  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  to form double oxides  $\text{Cu}(\text{RE})\text{O}_2$  with the rhombohedral  $\text{NaHF}_2$  structure. The interatomic distances for  $\text{CuLaO}_2$  are given. For the  $\text{NaHF}_2$ -type compounds  $\text{Cu}^{1+}\text{Me}^{3+}\text{O}_2$  ( $\text{Me}^{3+} = \text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Rh}$  as well as  $\text{La}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ) an increase of the lattice parameter  $a$  (hexagonal orientation) with increasing size of  $\text{Me}^{3+}$  is observed, while the changes of  $c$  are only small. Oxides  $\text{Cu}^{1+}(\text{RE})\text{O}_2$  with  $(\text{RE})^{3+}$  ions smaller than  $\text{Eu}^{3+}$  and with  $\text{Y}^{3+}$  or  $\text{In}^{3+}$  could not be obtained. The preparation of the corresponding silver compounds  $\text{Ag}^{1+}(\text{RE})\text{O}_2$  was also not successful.

### Auszug

$\text{Cu}_2\text{O}$  gibt mit  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  und  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  Doppeloxide der Zusammensetzung  $\text{Cu}(\text{SE})\text{O}_2$  mit der rhomboedrischen Gitterstruktur des  $\text{NaHF}_2$ . Bei der Verbindung  $\text{CuLaO}_2$  wurden die Atomabstände bestimmt.

In den bisher bekannten Verbindungen vom Typus  $\text{Cu}^{1+}\text{Me}^{3+}\text{O}_2$  mit  $\text{NaHF}_2$ -Struktur mit  $\text{Me}^{3+} = \text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  und  $\text{Rh}$ , sowie mit  $\text{Me}^{3+} = \text{La}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$  und  $\text{Eu}$ , nimmt die Gitterperiode  $a$  (in hexagonaler Aufstellung) mit zunehmendem Radius von  $\text{Me}^{3+}$  deutlich zu, während  $c$  nahezu unverändert bleibt.  $\text{Cu}^{1+}(\text{SE})\text{O}_2$ -Verbindungen mit den nach Europium folgenden kleineren  $(\text{SE})^{3+}$ -Ionen konnten nicht erhalten werden, ebenso auch nicht mit  $\text{Y}^{3+}$  und  $\text{In}^{3+}$ . Versuche zur Synthese der entsprechenden Verbindungen von  $\text{Ag}_2\text{O}$  mit Oxiden der seltenen Erdmetalle blieben ohne Erfolg.

Aus der Literatur ist eine Reihe von Mischoxiden der Zusammensetzung  $\text{Cu}^{1+}\text{Me}^{3+}\text{O}_2$  ( $\text{Me}^{3+} = \text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Rh}$ ) bekannt. Sie besitzen alle die hexagonal-rhomboedrische  $\text{Na}^{1+}(\text{HF}_2)^{1-}$ -Struktur. Diese kann man als deformierte  $\text{NaCl}$ -Struktur auffassen, in der die  $\text{Cl}^{1-}$ -Ionen durch  $(\text{HF}_2)^{1-}$ -Ionen ersetzt sind. Die Radien der genannten dreiwertigen Kationen sind sämtliche kleiner als der Radius des

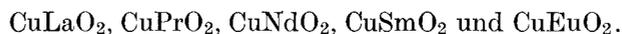
<sup>1</sup> Auszug aus der Dissertation „Strukturuntersuchungen an Mischoxiden mit einwertigem Kupfer“, von HANS HAAS, Bonn 1967. 2. Mitteilung<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> I. Mitteilung: Über den Ersatz von  $\text{Li}^{1+}$  durch  $\text{Cu}^{1+}$  in oxidischen Spinellen. Z. Kristallogr. **129** (1969) 252–258.

$\text{Cu}^{1+}$ -Ions. Es sollte nun geprüft werden, ob auch oxidische Verbindungen des obigen Formeltypus mit größeren  $\text{Me}^{3+}$ -Ionen möglich sind und welche Struktur sie haben. Hierfür wurde die Kombination von  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit den Sesquioxiden der seltenen Erdmetalle (SE) gewählt. Bisher sind oxidische Verbindungen nur vom *zweiwertigen* Kupfer mit seltenen Erdmetallen der Zusammensetzung  $\text{Cu}^{2+}(\text{SE})_2\text{O}_4$  erhalten worden. Nach FOEX<sup>3</sup> zerfällt  $\text{Cu}^{2+}\text{La}_2\text{O}_4$  an der Luft oberhalb  $1200^\circ\text{C}$  unter Sauerstoffabgabe; eine Verbindung des hierbei gebildeten  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit  $\text{La}_2\text{O}_3$  entstand unter diesen Bedingungen nicht.

### I. Synthese von $\text{Cu}^{1+}(\text{SE})\text{O}_2$ -Verbindungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten durch geeignete Wahl der Darstellungsbedingungen die folgenden neuen  $\text{Cu}^{1+}$ -Mischoxide erhalten werden:



$\text{Cu}_2\text{O}$  wurde nach der von EMONS und BERGER<sup>4</sup> beschriebenen Methode hergestellt.  $\text{La}_2\text{O}_3$  war ein käufliches Präparat der Fa. Fluka (99,99%).  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  wurde aus schwarzbraunem  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (99,9%, Auer-Remy K.G.) durch zehnstündige Reduktion im  $\text{H}_2$ -Strom bei  $900^\circ\text{C}$  als gelb-grünes Präparat gewonnen<sup>5</sup>. Die übrigen Sesquioxide der seltenen Erdmetalle wurden als käufliche Produkte (Auer-Remy K.G.) verwendet, die bei  $1000^\circ\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz geglüht wurden.

Aus den oben erwähnten Beobachtungen von FOEX war zu folgern, daß oberhalb von  $1200^\circ\text{C}$   $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{La}_2\text{O}_3$  nebeneinander bestehen können. Durch eigene Versuche wurde diese Feststellung von FOEX bestätigt. Deshalb wurde bei den eigenen Versuchen zur Darstellung von  $\text{Cu}^{1+}\text{La}^{3+}\text{O}_2$  von frisch bereitetem  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{La}_2\text{O}_3$  ausgegangen, das Gemisch in Tablettenform jedoch bei niedrigeren Temperaturen geglüht. Systematische Versuche ergaben als optimale Bedingungen zur Bildung von  $\text{CuLaO}_2$  eine Glühtemperatur von 800 bis  $900^\circ\text{C}$  (24 Stunden) unter trockener Argonatmosphäre. Als Reaktionsgefäße dienten Tammanntiegel aus Sinterkorund, da Platin stark angegriffen wurde. Durch wiederholtes Pulverisieren nach völligem Erkalten, erneutem Tablettieren und Tempern wurden röntgenogra-

<sup>3</sup> M. FOEX, Propriétés de quelques solutions solides et composés à base d'oxyde de lanthane. Bull. Soc. Chim. France **1961**, 109–117.

<sup>4</sup> H. H. EMONS und E. BERGER, Zur Darstellung des  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Z. anorg. allg. Chem. **333** (1964) 108–114.

<sup>5</sup> Handbuch der analytischen Chemie, Bd. IIIb, S. 374.

phisch und polarisationsmikroskopisch homogene, wenn auch nur sehr feinkörnige Produkte erhalten.

Die Darstellung der analogen oxidischen Verbindungen des Cu<sup>1+</sup> mit Pr, Nd, Sm und Eu als dreiwertigen Kationen erfolgte in der gleichen Weise. Die erhaltenen Mischoxide waren alle schwachgelb. Beim Liegen an der Luft trat nach mehreren Wochen infolge geringfügiger Oxidation eine schwache Dunkelfärbung auf [Cu<sup>2+</sup>(SE)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Verbindungen sind schwarz]. Beim Erhitzen an der Luft zersetzen sich diese Cu<sup>1+</sup>-Verbindungen ab 300 °C völlig unter Bildung von CuO und Cu<sup>2+</sup>(SE)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Temperversuche im Argonstrom zeigten, daß die Mischoxide Cu<sup>1+</sup>(SE)O<sub>2</sub> nur bei tieferen Temperaturen stabil sind. Oberhalb 1000 °C zerfallen sie im Argonstrom in die freien Ausgangsoxide Cu<sub>2</sub>O und (SE)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Unter dem Mikroskop zeigten die feinkristallinen Produkte deutliche Doppelbrechung. Die Lichtbrechung der Kriställchen ist über 2,0. Durch Untersuchung entsprechender, dem Molverhältnis 1:1 der freien Oxide nahe benachbarter Mischungen konnte festgestellt werden, daß die Cu<sup>1+</sup>(SE)O<sub>2</sub>-Verbindungen höchstwahrscheinlich stöchiometrisch zusammengesetzt sind bzw. ihre Phasenbreite — wenn überhaupt — nur gering ist.

## II. Kristallstruktur der Cu<sup>1+</sup>(SE)O<sub>2</sub>-Verbindungen

Alle Versuche, gröber kristalline Produkte von diesen Mischoxiden zu erhalten, aus denen Einkristalle gewonnen werden könnten, blieben leider ohne Erfolg. Auch aus Schmelzen von CuCl, PbF<sub>2</sub>, PbB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> konnten keine Einkristalle erhalten werden, da die Substanzen mit diesen Schmelzen chemisch reagierten. Somit mußte die Strukturbestimmung vermittels der Pulveraufnahmen versucht werden.

Zunächst wurde die Indizierung der Röntgeninterferenzen nach der graphischen Methode von SCHWARZ und SUMMA<sup>6</sup> für hexagonale Kristalle durchgeführt. Die Richtigkeit derselben wurde durch Berechnung der theoretischen sin<sup>2</sup>θ-Werte geprüft. Hierdurch wurde erwiesen, daß die vorliegenden Cu(SE)O<sub>2</sub>-Verbindungen hexagonale Elementarzellen besitzen. Daraufhin wurden nach der in der I. Mitteilung<sup>2</sup> erwähnten Methode von TAYLOR und SINCLAIR sowie von NELSON und RILEY die korrigierten Werte für die hexagonalen Gitterkonstanten *a* und *c* ermittelt. Im Falle hexagonaler Substanzen gelten

<sup>6</sup> M. SCHWARZ und O. SUMMA, Praktische Auswertungsmittel für Feinstrukturuntersuchungen. München, 1932.

Tabelle 1.  $\text{Cu}^{1+}(\text{SE})^{3+}\text{O}_2$ -Verbindungen

	hexagonal					rhomboedrisch		
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c</i> : <i>a</i>	<i>d</i> [g · cm <sup>-3</sup> ]		<i>Z</i>	<i>a</i>	$\alpha$
				röntg.	exp.			
CuLaO <sub>2</sub>	3,83(3) Å	17,10(4) Å	4,46(2)	5,36(6)	5,35(2)	2,99(2)	6,11(6) Å	36,5(2)°
CuPrO <sub>2</sub>	3,75(1)	17,09(3)	4,55(7)	5,65(5)	5,63(8)	2,99(1)	6,09(5)	35,8(4)
CuNdO <sub>2</sub>	3,71(4)	17,10(0)	6,60(4)	5,84(8)	5,82(3)	2,98(8)	6,09(0)	35,5(0)
CuSmO <sub>2</sub>	3,66(0)	17,08(0)	4,66(7)	6,18(1)	6,15(8)	2,98(9)	6,07(3)	35,0(8)
CuEuO <sub>2</sub>	3,63(2)	17,07(2)	4,70(0)	6,32(2)	6,31(4)	2,99(6)	6,06(5)	34,8(5)

hierbei die gleichen Überlegungen wie für die kubischen, wenn man für die Gitterkonstanten *a* nur *hk0*-Reflexe und für *c* nur *00l*-Reflexe verwendet. Bei den hier untersuchten Substanzen treten solche Reflexe nur in geringer Anzahl auf. Daher konnte ein Näherungsverfahren angewandt werden, das zum gleichen Ergebnis führte<sup>1</sup>. Mit den so ermittelten *a*- und *c*-Werten wurden in der üblichen Weise mit Hilfe der experimentellen Dichtewerte (Auftriebsmethode) die Zahl *Z* der Formeleinheiten pro Elementarzelle sowie mit *Z* = 3 die Röntgendichte *d<sub>x</sub>* berechnet. Das Ergebnis ist in der Tab. 1 zusammengestellt.

Die genauere Betrachtung der auftretenden Flächenindizes führte zu folgendem Ergebnis: Die Rhomboeder-Bedingungen erwiesen sich als erfüllt. Danach kamen sieben Raumgruppen in Frage. Zwei Raumgruppen, *R3c* und *R3̄c*, besitzen Gleitspiegelebenen. Die Röntgenaufnahmen zeigten, daß letztere fehlen. Somit verblieben nur noch folgende fünf Raumgruppen:

$$R3, R\bar{3}, R3m, R32 \text{ und } R\bar{3}m.$$

Eine weitere Auswahl allein auf Grund der Auslöschungsbedingungen ist nicht möglich.

Der Vergleich mit den bisher bekannten Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{Me}^{1+}\text{Me}^{3+}\text{O}_2$  ließ vermuten, daß bei den hier vorliegenden Doppeloxyden vom  $\text{Cu}^{1+}(\text{SE})\text{O}_2$ -Typ die  $\text{NaHF}_2$ - oder die  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Struktur vorliegt, denen beiden die Raumgruppe  $R\bar{3}m-D_{3d}^5$  zukommt. Alle anderen bei solchen Mischoxiden gefundenen Strukturtypen besitzen keine der oben aus den vorhandenen Interferenzen abgeleiteten fünf Raumgruppen. Der Vergleich der gefundenen Gitterkonstanten für die hexagonale bzw. rhomboedrische Elementarzelle und die vermittels der experimentellen Auftriebsdichten erhaltene Anzahl *Z* = 3 der Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tab. 1) sind

weitere Hinweise für das Vorliegen eines der beiden oben genannten Strukturtypen.

Die beiden Strukturen, NaHF<sub>2</sub> und  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, besitzen neben der übereinstimmenden Raumgruppe auch die gleichen Punktlagen. Sie unterscheiden sich lediglich durch die Größe der Sauerstoffparameter. Hierdurch resultiert jedoch eine unterschiedliche Koordination der einwertigen Kationen<sup>7</sup>.

Die hexagonalen Elementarzellen der Doppeloxide Me<sup>1+</sup>Me<sup>3+</sup>O<sub>2</sub> vom NaHF<sub>2</sub> — bzw.  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>-Typ enthalten folgende Punktlagen<sup>10</sup>:

$$\begin{aligned} \text{Me}^{1+}: & \quad 0\ 0\ 0; \frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}; \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{2}{3} \\ \text{Me}^{3+}: & \quad 0\ 0\ \frac{1}{2}; \frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{5}{6}; \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{6} \\ \text{O} & \quad : \pm (0\ 0\ u; \frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{3} + u; \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{2}{3} + u). \end{aligned}$$

Unter Verwendung dieser Punktlagen wurden die relativen Intensitäten der Röntgeninterferenzen für das Cu<sup>1+</sup>LaO<sub>2</sub> unter Berücksichtigung der üblichen Faktoren<sup>11</sup>, einschließlich des Absorptionsfaktors, berechnet und mit den auf der Debye-Scherrer-Aufnahme geschätzten verglichen.

Für den speziellen Fall des CuLaO<sub>2</sub> gelten, wie bereits erwähnt, für die Röntgenreflexe die Rhomboederbedingungen. Unter weiterer Berücksichtigung der für beide Strukturtypen gültigen Ursprungs-koordination der im CuLaO<sub>2</sub> enthaltenen drei Ionenarten wurden aus den bekannten Grundgleichungen schließlich folgende Gleichungen für  $F$  erhalten:

$$F_{(hkl)} = f_{\text{Cu}} + f_{\text{La}} + 2 f_{\text{O}} \cos 2\pi l u \quad \text{für } l = \text{gerade} \quad (1)$$

$$F_{(hkl)} = f_{\text{Cu}} - f_{\text{La}} + 2 f_{\text{O}} \cos 2\pi l u \quad \text{für } l = \text{ungerade}. \quad (2)$$

<sup>7</sup> In der Literatur werden gelegentlich beide Strukturtypen ohne Unterschied als NaHF<sub>2</sub>-Struktur bezeichnet. So wird z.B. die Struktur des LiCrO<sub>2</sub> ( $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>-Struktur) von RÜDORFF und BECKER<sup>8</sup> als NaHF<sub>2</sub>-Struktur beschrieben. Daher haben auch KORDES und PETZOLDT<sup>9</sup> die Struktur von LiCrO<sub>2</sub> als NaHF<sub>2</sub>-Struktur bezeichnet. Wegen der unterschiedlichen Koordinationsverhältnisse sollte jedoch zwischen  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>- und NaHF<sub>2</sub>-Struktur unterschieden werden.

<sup>8</sup> W. RÜDORFF und H. BECKER, Die Strukturen von LiVO<sub>2</sub>, NaVO<sub>2</sub>, LiCrO<sub>2</sub> und NaCrO<sub>2</sub>. Z. Naturf. **9b** (1954) 614–615.

<sup>9</sup> E. KORDES und J. PETZOLDT, Beitrag zur Aufklärung der Mischkristallbildung im quaternären System Li<sub>2</sub>O–MgO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Z. anorg. allg. Chem. **335** (1965) 138–155.

<sup>10</sup> Strukturbericht I (1931) 271.

<sup>11</sup> International tables for x-ray crystallography, Vol. I–III. Kynoch Press, Birmingham, 1952–1962.

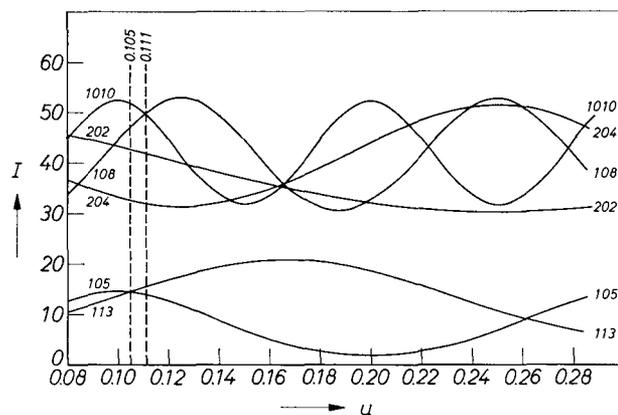


Fig. 1. Bestimmung des Sauerstoffparameters  $u$ . ( $I$  = relative Intensität)

Unter Verwendung der nach den Gleichungen (1) und (2) berechneten Strukturformfaktoren ergeben sich dann die gesuchten relativen Intensitäten.

Zur Bestimmung der Werte für den freien Parameter  $u$  wurden zunächst die Intensitäten einiger charakteristischer Reflexe (1.0.10,

Tabelle 2. Berechnete und beobachtete relative Intensitäten der Röntgenreflexe von  $\text{Cu}^{1+}\text{LaO}_2$  (Cr-Strahlung)

$hkl$	$\theta$	$I$ (berechnet)		$I$ (beobachtet*)
		nach Gl. (1)	bezogen auf $I_{102} = 100$	bezogen auf $I_{102} = 100$
003	11,66°	6,7	8,7	5
102	21,83	77,0	100,0	100
006	23,83	18,1	23,5	35
104	26,01	43,8	56,9	50
105	28,86	14,5	18,8	20
107	35,73	5,7	7,4	—
110	36,81	57,0	74,0	80
009	36,9	0,8	1,0	—
113	39,19	15,0	19,5	20
108	39,7	48,7	63,2	60
202	44,76	42,3	55,0	50
116	46,16	69,0	89,6	70
204	47,85	32,1	41,7	40
1.0.10	48,98	51,0	66,2	60
205	50,50	10,4	13,5	10
0.0.12	53,57	14,6	19,0	20

\* Geschätzt.

108, 202, 204, 105 und 113) in Abhängigkeit vom Parameter  $u$  berechnet. Das Ergebnis zeigt Fig. 1. Auf Grund der beobachteten geschätzten Intensitätsverhältnisse:

$$I(1.0.10) \approx I(108) > I(202) > I(204) \gg I(105) \approx I(113)$$

muß der Parameter zwischen 0,105 und 0,111 liegen. Als Mittelwert erhält man hieraus  $u = 0,108$ . Mit diesem Parameterwert wurden nunmehr für sämtliche Reflexe die relativen Intensitäten berechnet. Tab. 2 zeigt die berechneten und beobachteten relativen Intensitäten, bezogen auf die Intensität  $I(102) = 100$ . Aus der guten Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten kann gefolgert werden, daß die oben vorgeschlagene Struktur der Raumgruppe  $R\bar{3}m - D_{3d}^5$  für CuLaO<sub>2</sub> zutrifft.

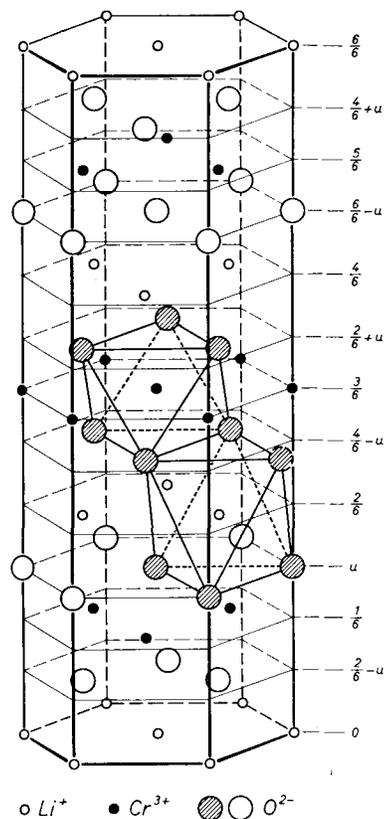


Fig. 2. Hexagonale Elementarzelle des LiCrO<sub>2</sub>

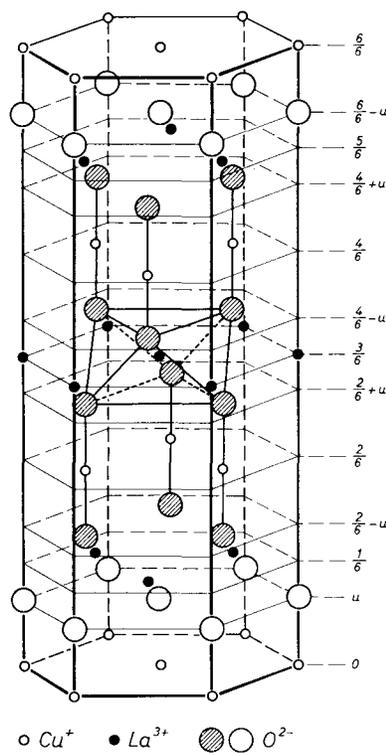


Fig. 3. Hexagonale Elementarzelle des CuLaO<sub>2</sub>

Zugleich ist aus der Übereinstimmung der Pulverdiagramme von  $\text{CuPrO}_2$ ,  $\text{CuNdO}_2$ ,  $\text{CuSmO}_2$  und  $\text{CuEuO}_2$  mit dem Diagramm von  $\text{CuLaO}_2$  zu entnehmen, daß erstere Doppeloxide mit  $\text{CuLaO}_2$  isotyp sind.

Eine nähere Betrachtung der Elementarzellen der  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ -Struktur und der  $\text{NaHF}_2$ -Struktur ergibt, daß die Sauerstoffparameter  $u$  für die beiden Strukturtypen durch folgende Grenzwerte festgelegt sind:

$$\begin{aligned} \alpha\text{-NaFeO}_2\text{-Typ:} & \quad 1/6 < u < 2/6 \\ \text{NaHF}_2\text{-Typ:} & \quad 0 < u < 1/6. \end{aligned}$$

Der von uns für  $\text{CuLaO}_2$  erhaltene Wert  $u = 0,108$  beweist eindeutig, daß dieses Doppeloxid strukturell dem  $\text{NaHF}_2$ -Typ angehört.

In Fig. 2 ist die Elementarzelle des von RÜDORFF und BECKER<sup>8</sup> untersuchten  $\text{LiCrO}_2$  ( $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ -Typ) wiedergegeben. Die Fig. 3 zeigt die hier gefundene Struktur von  $\text{CuLaO}_2$  ( $\text{NaHF}_2$ -Typ). Beide Gitter sind aufgebaut aus hexagonalen, parallel zueinander orientierten  $\text{Me}^{1+}$ - und  $\text{Me}^{3+}$ -Schichten, die durch  $\text{O}^{2-}$ -Schichten voneinander getrennt sind.

Die Kationen für sich haben in beiden Strukturtypen eine Schichtenfolge  $ABCA \dots$  wie bei der kubisch-dichtesten Kugelpackung. Die beiden Strukturtypen unterscheiden sich jedoch durch die Lage der  $\text{O}^{2-}$ -Schichten. Während bei der  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ -Struktur die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen ebenso wie die Kationen eine Schichtenfolge wie bei der kubisch-dichtesten Kugelpackung haben, bilden die Anionen-Netzebenen beim  $\text{NaHF}_2$ -Typ die Schichtenfolge  $AABBCCAA \dots$ . Daraus ergibt sich eine verschiedene Koordination der Kationen gegenüber Sauerstoff. Im  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ -Gitter sind *beide* Kationenarten verzerrt oktaedrisch von je sechs Anionen umgeben. Bei den Doppeloxiden mit  $\text{NaHF}_2$ -Struktur ist dagegen nur das dreiwertige Kation verzerrt oktaedrisch mit  $\text{O}^{2-}$ -Ionen koordiniert, während das *einwertige* Kation — in unserem Fall  $\text{Cu}^{1+}$  — linear mit *zwei* nächsten  $\text{O}^{2-}$ -Ionen verknüpft ist. Die auf diese Weise gebildeten hantelförmigen  $(\text{Me}^{1+}\text{O}_2)$ -Gruppen sind parallel zur  $c$ -Richtung der hexagonalen Elementarzelle orientiert. Im Fall des  $\text{CuLaO}_2$  haben wir mithin verzerrte  $[\text{LaO}_6]$ -Oktaeder und lineare  $[\text{O-Cu-O}]$ -Gruppen.

Mit den röntgenographisch bestimmten Strukturparametern von  $\text{CuLaO}_2$  [ $a = 3,83(3)$  Å,  $c = 17,10(4)$  Å und  $u = 0,108$ ] werden folgende nächste Atomabstände erhalten:

$$\begin{aligned} \text{Cu-O} &= 1,84(7) \text{ \AA} \\ \text{La-O} &= 2,43(2) \text{ \AA} \\ \text{O-O} &= 3,83(3) \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Im Gitter des Cuprits, Cu<sub>2</sub>O, ist Cu<sup>1+</sup> ebenfalls linear mit zwei nächsten Sauerstoffatomen koordiniert. Nach SWANSON und FUYAT<sup>12</sup> beträgt hier der Cu—O-Abstand 1,84(9) Å, praktisch also in Übereinstimmung mit dem im CuLaO<sub>2</sub> gefundenen Wert.

Im hexagonalen A-Typ des reinen La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fanden KOEHLER und WOLLAN<sup>13</sup> folgende La—O-Abstände:

$$\begin{aligned} 3 \text{ (La—O)} &= 2,38 \text{ \AA} \\ 1 \text{ (La—O)} &= 2,45 \text{ \AA} \\ 3 \text{ (La—O)} &= 2,72 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich für den La—O-Abstand im reinen La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hier Koordinationszahl 7 von La gegenüber O) ein mittlerer Wert von 2,53 Å. Da das La im CuLaO<sub>2</sub> nur von sechs nächsten O-Atomen umgeben ist, so entspricht der hier gefundene La—O-Abstand von 2,43(2) Å durchaus den Erwartungen.

### III. Einfluß der Kationenart auf die Gitterparameter der Doppeloxyde mit NaHF<sub>2</sub>-Struktur

Eine nähere Betrachtung der in der Tab. 1 zusammengestellten Gitterparameter der hier untersuchten Cu<sup>1+</sup>(SE)O<sub>2</sub>-Verbindungen ergibt, daß mit steigender Ordnungszahl (= abnehmendem Radius) der (SE)<sup>3+</sup>-Ionen die hexagonale *a*-Achse deutlich verkürzt wird, während die gleichzeitige Verkürzung der hexagonalen *c*-Achse nur unbedeutend ist. Die Verkleinerung der Me<sup>3+</sup>-Ionen wirkt sich also in der Richtung der *a*-Achse erheblich stärker als in der Richtung der *c*-Achse aus.

In der Tab. 3 sind die Gitterparameter sämtlicher bisher untersuchten Verbindungen vom Formeltyp Cu<sup>1+</sup>Me<sup>3+</sup>O<sub>2</sub> sowie Ag<sup>1+</sup>Me<sup>3+</sup>O<sub>2</sub> mit NaHF<sub>2</sub>-Struktur zusammengestellt. Vergleicht man die in dieser Arbeit untersuchten Cu<sup>1+</sup>(SE)O<sub>2</sub>-Verbindungen mit den übrigen Cu<sup>1+</sup>-Doppeloxyden mit NaHF<sub>2</sub>-Struktur, so fällt auf, daß selbst beim Ersatz der großen (SE)<sup>3+</sup>-Ionen (*r* = 1,22 bis 1,13 Å) durch die wesentlich kleineren dreiwertigen Kationen von Rh<sup>3+</sup> (*r* = 0,68 Å) bis Al<sup>3+</sup> (*r* = 0,57 Å) die Gitterperiode *c* fast unverändert bleibt, während die Periode *a* stark verkürzt wird. Auch bei diesen Cu<sup>1+</sup>-Doppeloxyden

<sup>12</sup> H. E. SWANSON and R. K. FUYAT, NBS Circular 539, Vol. II, S. 23 (1953), ASTM 5-0667.

<sup>13</sup> W. C. KOEHLER and E. O. WOLLAN, Neutron-diffraction study of the structure of the *A* form of the rare earth sesquioxides. Acta Crystallogr. 6 (1953) 741—742.

Tabelle 3.  $\text{Cu}^{1+}\text{Me}^{3+}\text{O}_2$ - und  $\text{Ag}^{1+}\text{Me}^{3+}\text{O}_2$ -Verbindungen mit  $\text{NaHF}_2$ -Struktur

	$r (\text{Me}^{3+})^*$	$a_{\text{hex.}}$	$c_{\text{hex.}}$	Literatur
$\text{CuAlO}_2$	0,57 Å	2,846 Å	16,95 Å	14
$\text{CuCrO}_2$	0,64	2,975	17,101	15
$\text{CuGaO}_2$	0,62	3,027	17,09	14
$\text{CuFeO}_2$	0,67	3,028	17,094	16
$\text{CuRhO}_2$	0,68	3,075	17,165	17
$\text{CuEuO}_2$	1,13	3,632	17,072	**
$\text{CuSmO}_2$	1,13	3,660	17,080	**
$\text{CuNdO}_2$	1,15	3,714	17,100	**
$\text{CuPrO}_2$	1,16	3,751	17,093	**
$\text{CuLaO}_2$	1,22	3,833	17,104	**
$\text{AgCrO}_2$	0,64	2,940	18,21	15
$\text{AgFeO}_2$	0,67	3,018	18,60	18
$\text{AgFeO}_2$	0,67	3,041	18 55	19

\* Nach V. M. GOLDSCHMIDT. \*\* Diese Arbeit.

mit den kleineren dreiwertigen Kationen wird also  $a$  mit abnehmendem Radius des dreiwertigen Kations kleiner, bei nahezu konstant bleibendem Wert von  $c$ .

Substituiert man aber  $\text{Cu}^{1+}$  ( $r = 0,96$  Å nach PAULING<sup>20</sup> sowie nach AHRENS<sup>21</sup>) durch das deutlich größere  $\text{Ag}^{1+}$  ( $r = 1,26$  Å nach PAULING sowie nach AHRENS), so bleibt  $a$  fast unverändert, während  $c$  deutlich größer wird. Letzterer Effekt ist auf Grund der Kristallstruktur leicht zu verstehen: der Ersatz der Cu-Atome durch die erheblich größeren

<sup>14</sup> H. HAHN und CH. DE LORANT, Versuche zur Darstellung ternärer Oxyde des Aluminiums, Galliums und Indiums mit einwertigem Kupfer und Silber. Z. anorg. allg. Chem. **279** (1955) 281–288.

<sup>15</sup> W. DANNHAUSER and P. A. VAUGHAN, The crystal structure of cuprous chromite. J. Amer. Chem. Soc. **77** (1955) 896–897.

<sup>16</sup> W. SOLLER and A. J. THOMPSON, The crystal structure of cuprous ferrite. Bull. Amer. Physic. Soc. **10** (1935) 17.

<sup>17</sup> F. BERTAUT and J. DULAC, On the isomorphism of the ternary oxides of trivalent chromium and rhodium. J. Physics Chem. Solids **21** (1961) 118–119.

<sup>18</sup> W. FEITKNECHT und K. MOSER, Über die Bildung von Silbereisenoxid und Silberoxid in alkalischer Lösung. Z. anorg. allg. Chem. **304** (1960) 181–184.

<sup>19</sup> W. J. CROFT, N. C. TOMBS and R. E. ENGLAND, Crystallographic data for pure crystalline Ag-ferrite. Acta Crystallogr. **17** (1964) 313.

<sup>20</sup> L. PAULING, The sites of ions and the structure of ionic crystals. J. Amer. Chem. Soc. **49** (1927) 765–790.

<sup>21</sup> L. H. AHRENS, The use of ionization potential. Part I. Ionic radii of the elements. Geochim. Cosmochim. Acta **2** (1952) 155–169.

Ag-Atome muß sich in erster Linie auf die Länge der O—Me<sup>1+</sup>—O-Hanteln, also in Richtung der *c*-Achse auswirken.

Doch auch die Tatsache, daß die Größe der Me<sup>3+</sup>-Ionen in erster Linie auf die *a*-Achse, nicht aber zugleich auf die *c*-Achse von Einfluß ist, kann aus der Struktur des CuLaO<sub>2</sub> erklärt werden. Da die Länge der O—Cu—O-Hanteln im CuLaO<sub>2</sub> praktisch gleich derjenigen im Cu<sub>2</sub>O (Cuprit) ist, darf angenommen werden, daß auch in den übrigen Cu<sup>1+</sup>Me<sup>3+</sup>O<sub>2</sub>-Verbindungen diese Länge angenähert unverändert bleibt. Hieraus folgt, weil die *c*-Achse der Elementarzelle bei dieser Gruppe von Verbindungen mit NaHF<sub>2</sub>-Struktur unabhängig von der Größe des dreiwertigen Kations konstant etwa 17,0 Å beträgt, daß auch die trigonale Achse der abgeplatteten [Me<sup>3+</sup>O<sub>6</sub>]-Oktaeder hierbei unverändert etwa den Wert 2,0 Å beibehält. Dies ist zugleich die Entfernung zwischen beiden Sauerstoff-Netzebenen unmittelbar oberhalb und unterhalb der Me<sup>3+</sup>-Kationen.

Beim CuLaO<sub>2</sub> beträgt der Abstand La—O 2,433 Å. Mit dem Ionenradius von La<sup>3+</sup> (nach GOLDSCHMIDT 1,22 Å, nach PAULING 1,15 Å) erhalten wir subtraktiv für das Sauerstoffion im CuLaO<sub>2</sub> einen Ionenradius von 1,21 bzw. 1,28 Å. Bei kubisch-dichtester Kugelpackung der Sauerstoffionen mit diesen Ionenradien würde die trigonale Achse des [O<sub>6</sub>]-Oktaeders eine Länge von 1,977 bzw. 2,090 Å haben. Ein Radius  $r = 1,20$  Å von La<sup>3+</sup> ergibt subtraktiv für die Sauerstoffionen  $r = 1,23$  Å und hiermit für die trigonale Achse des dichtest gepackten Sauerstoffoktaeders eine Länge von 2,006 Å, genau wie im CuLaO<sub>2</sub> gefunden. Hieraus folgt, daß der Abstand beider Sauerstoffnetzebenen, die den La<sup>3+</sup>-Ionen benachbart sind, im CuLaO<sub>2</sub> angenähert mit dem bei dichtester Packung der Sauerstoffionen übereinstimmt. Damit wird verständlich, daß dieser Abstand bzw. die Länge der *c*-Achse der Elementarzelle bei der Substitution des relativ großen La<sup>3+</sup> sogar durch bedeutend kleinere dreiwertige Kationen nahezu unverändert bleibt. Die Schrumpfung der deformierten Sauerstoff-Oktaeder erfolgt hierbei nur in Richtung der *a*-Achsen der Elementarzelle.

Betrachtet man unter denselben Gesichtspunkten die bisher bekannten zahlreichen Me<sup>1+</sup>Me<sup>3+</sup>O<sub>2</sub>-Verbindungen mit  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>-Struktur, so stellt man hier ähnlichen Einfluß der Größe der dreiwertigen bzw. einwertigen Kationen auf die Größe von *a* bzw. *c* fest. Doch ist bei den Doppeloxiden mit  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>-Struktur dieser Einfluß weniger stark als bei den Doppeloxiden mit NaHF<sub>2</sub>-Struktur.

Wie bereits oben erwähnt, konnten Cu<sup>1+</sup>Me<sup>3+</sup>O<sub>2</sub>-Doppeloxide mit den seltenen Erdmetallen, die im periodischen System auf Europium

folgen, die also zu den Erdmetallen mit kleineren Ionenradien gehören, bisher nicht erhalten werden; ebenso auch nicht mit  $Y^{3+}$  und  $In^{3+}$ . Dies ist insofern überraschend, als  $Cu^{1+}$  mit noch kleineren dreiwertigen Kationen (wie Al, Cr, Ga, Fe, Rh) Verbindungen der Formel  $Cu^{1+}Me^{3+}O_2$  mit  $NaHF_2$ -Struktur liefert (siehe Tab. 3).

#### IV. Versuche zur Darstellung von $Ag^{1+}(SE)O_2$

In der Tab. 3 sind auch die beiden Silberverbindungen  $Ag^{1+}CrO_2$  und  $Ag^{1+}FeO_2$  erwähnt, die beide in Übereinstimmung mit  $Cu^{1+}CrO_2$  und  $Cu^{1+}FeO_2$  die  $NaHF_2$ -Struktur besitzen. Deshalb wurde in Analogie zu den hier beschriebenen Verbindungen vom  $Cu^{1+}(SE)O_2$ -Typ versucht, die entsprechenden  $Ag^{1+}$ -Doppeloxide mit seltenen Erden darzustellen. Es wurden hierfür drei verschiedene Methoden angewandt:

1. Reaktion in festem Zustand zwischen  $Ag_2O$  und  $(SE)_2O_3$  bei 200 bis 500 °C im  $O_2$ -Strom.
2. Reaktion entsprechender Nitratgemische (hergestellt durch Eindampfen von stöchiometrischen Nitratlösungen) bei 200 bis 500 °C im  $O_2$ -Strom.
3.  $Ag_2O$  und  $(SE)(OH)_3$  wurden aus salpetersaurer Lösung mit NaOH gemeinsam gefällt, der Niederschlag getrocknet und in Tablettenform bei Temperaturen bis zu 500 °C im  $O_2$ -Strom getempert.

Keine der hier beschriebenen Methoden führte zum Erfolg. Beim Erhitzen der Produkte bis etwa 300 °C bestanden die Proben aus Gemischen von freiem  $Ag_2O$  und  $(SE)_2O_3$ . Wurde bei höheren Temperaturen (bis 500 °C) getempert, so traten an Stelle der  $Ag_2O$ -Reflexe die Linien des metallischen Silbers auf. Für die Existenz von Verbindungen der Zusammensetzung  $Ag^{1+}(SE)O_2$  wurden bei diesen Versuchen keine Anzeichen gefunden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für wertvolle Förderung der Arbeit.