

## Letter

### Ein mit $\beta$ -CuNdW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> und $\beta$ -LiYbW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> verwandtes Kupfer-Wismut-Oxowolframats: CuBiW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

T. F. Krüger und Hk. Müller-Buschbaum

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstr. 40-60, W-2300 Kiel (Deutschland)

(Eingegangen am 10. Juli 1992)

#### 1. Einleitung

Kupfer(I)-Lanthanoidwolframate der Formel CuLnW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> sind in jüngerer Zeit verstärkt bearbeitet worden [1-4]. Die bisherigen Untersuchungen zeigen, daß diese Verbindungen in Abhängigkeit vom Ionenradius des Lanthanoidions und von der Synthesetemperatur in drei verschiedenen Strukturtypen kristallisieren. Ältere Untersuchungen an dieser Stoffklasse ließen die Frage offen, ob Lanthanoidionen durch andere dreiwertige Ionen der Hauptgruppenmetalle ersetzt werden können. Mit den früher gewonnenen Erfahrungen zur Synthese von Kupfer-Lanthanoid-Wolframat gelang es soeben, die bisher unbekannte Verbindung CuBiW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> einkristallin darzustellen und deren Kristallstruktur aufzuklären.

Die Darstellung der Einkristalle von CuBiW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> erfolgte durch Reaktionen unter Luftausschluß in verschlossenen Kupferbombschen. Hierzu wurden Cu<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, WO<sub>3</sub> und Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Verhältnis 6:3:1 bei 950 °C zur Reaktion gebracht. Aus dem nicht ganz homogenen Reaktionsprodukt wurden tiefdunkelrote Kristalle isoliert. Eine analytische Untersuchung mit standardfreier energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) ergab ein Verhältnis Cu:Bi:W = 1:1:2.

Mit Weissenberg und Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die kristallographischen Daten erhalten. Diese sind gemeinsam mit den Meßbedingungen in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Daten von Tabelle 1 wiesen auf Isotypie zu  $\beta$ -CuNdW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hin, welches triklin in der Raumgruppe P1 kristallisiert. Zur Strukturauflösung wurde daher von den Atomparametern von  $\beta$ -CuNdW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ausgegangen, die mit dem Programm SHELX-76 [5] verfeinert wurden. Tabelle 2 stellt die endgültigen Werte zusammen. Mit diesen berechnen sich die wichtigsten interatomaren Abstände, die in Tabelle 3 aufgeführt sind.

TABELLE 1. Kristallographische Daten und Meßbedingungen für CuBiW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P1 (Nr. 1)
Strahlung, Monochromator	Mo $\alpha$ , Graphit
2 $\theta$ -Bereich	5-70
Abtastung	$\Omega$ -2 $\theta$
Korrektur	Untergrund, Polarisations- und Lorentzkorrektur
Zahl der Formeleinheiten	1
Diffraktometer	4-Kreis, SIEMENS AED2
Absorptionskorrektur	Empirische Absorptionskorrektur (Psi-Scan, EMPIR [6])
Zeit/step (s)	1.5-4
Zellparameter (Å)	$a = 6,074(8)$ ; $\alpha = 112,45(7)$ $b = 6,083(7)$ ; $\beta = 91,86(5)$ $c = 5,006(7)$ ; $\tau = 110,28(8)$
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	157,42
Reflexanzahl	2936
Anzahl symmetrie-unabhängiger Reflexe	2626
Berücksichtigte Reflexe	2573 ( $F_o > 1\sigma(F_o)$ )
Parameteranzahl	67
Gütefaktor	$R(\sum \ F_o\  -  F_c )/(\sum  F_o ) = 0.042$ $R_w = (\sum w^{1/2} \ F_o\  -  F_c )/(\sum w^{1/2}  F_o )$ $R_w = 0.039$ ; $w = 0.8073/(\sigma^2(F_o))$

#### 2. Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse von CuBiW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> zeigt, daß diese Substanz sowohl mit dem triklinen  $\beta$ -CuNdW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> als auch dem monoklinen  $\beta$ -LiYbW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Typ verwandt ist. Die für CuBiW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> und  $\beta$ -CuNdW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> nahezu identischen Atomlagen führten zu Beginn der Strukturverfeinerung zur Annahme, daß beide Stoffe miteinander isotyp sind. So zeigen die Cu<sup>+</sup>-Ionen die hantelförmige O-Cu-O-Koordination und die WO<sub>6</sub>-Oktaeder eine charakteristische kettenförmige Verknüpfung, wie sie Abb. 1 wiedergibt. Der einzige Unterschied zwischen beiden Kristallstrukturen besteht in der Koordination von Nd<sup>3+</sup> bzw. Bi<sup>3+</sup>. Nd<sup>3+</sup> weist in  $\beta$ -CuNdW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> eine trigonal prismatische Koordination auf, während Bi<sup>3+</sup> oktaedrisch durch O<sup>2-</sup> koordiniert wird. Dies ist der eigentlich interessante Punkt, denn CuBiW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ähnelt in diesem kristallchemischen Detail der  $\beta$ -LiYbW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Struktur, die durch oktaedrisch koordinierte Yb<sup>3+</sup>-Ionen ausgezeichnet ist. Somit nimmt CuBiW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> eine Mittelstellung zwischen dem CuNdW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>- und LiYbW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Typ ein. Es war jedoch nicht vorherzusehen, daß das wesentlich größere Bi<sup>3+</sup>-Ion die kleinere Koordinationsphäre von Yb<sup>3+</sup> einnimmt und in der oktae-

TABELLE 2. Lageparameter und anisotrope bzw. isotrope Temperaturfaktoren ( $B$ ,  $U$  ( $\text{\AA}^2$ )) für  $\text{CuBiW}_2\text{O}_8$  (Raumgruppe  $P1$ ), Standardabweichungen in Klammern

Lage	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W1	0.0449(3)	0.6198(3)	0.3987(4)	0.0161(4)	0.0103(4)	0.0138(4)	0.0049(3)	-0.0029(3)	0.0000(4)
W2	0.3816(3)	0.5812(3)	0.8943(4)	0.0123(4)	0.0117(4)	0.0152(4)	0.0091(3)	-0.0024(4)	0.0003(3)
Bi	0.7119(0)	0.0995(0)	0.6489(0)	0.0139(4)	0.0102(2)	0.0392(3)	0.0047(2)	0.0115(2)	0.0025(2)
Cu	0.2125(7)	0.1007(6)	0.1463(7)	0.0436(6)	0.0184(5)	0.0339(5)	0.0179(4)	0.0196(5)	0.0198(4)
$B$									
O1	0.167(1)	0.794(1)	0.186(1)	1.11(8)					
O2	0.943(1)	0.847(1)	0.621(1)	1.89(8)					
O3	0.796(1)	0.367(1)	0.119(1)	1.50(8)					
O4	0.204(1)	0.392(1)	0.102(1)	1.18(8)					
O5	0.497(1)	0.365(1)	0.647(1)	1.97(8)					
O6	0.660(1)	0.815(1)	0.096(1)	2.37(8)					
O7	0.047(1)	0.411(1)	0.617(1)	1.11(8)					
O8	0.371(1)	0.792(1)	0.685(1)	1.34(8)					

TABELLE 3. Interatomare Abstände ( $\text{\AA}$ ) mit Standardabweichung  $\text{CuBiW}_2\text{O}_8$ 

W1-O2	1.730(7)	Bi-O3	2.206(5)
W1-O1	1.782(7)	Bi-O7	2.310(6)
W1-O3	1.794(5)	Bi-O8	2.327(6)
W1-O7	1.969(7)	Bi-O2	2.386(7)
W1-O8	2.075(6)	Bi-O5	2.405(8)
W1-O4	2.124(7)	Bi-O6	2.581(6)
W2-O6	1.740(5)	Cu-O1	1.878(8)
W2-O5	1.790(6)	Cu-O4	1.885(8)
W2-O4	1.922(7)	Cu-O5	2.563(7)
W2-O8	1.956(7)	O1-Cu-O4	170,68(35)°
W2-O7	2.095(6)		
W1-O1	2.314(7)		

drischen Koordination jeglichen Freiraum für das  $s^2$ -Elektronenpaar verliert. Im größeren und offeneren trigonalen Prisma um  $\text{Nd}^{3+}$  des nur teilweise adaptierten  $\text{CuNdW}_2\text{O}_8$ -Typs wäre hinreichend Platz für das inerte Elektronenpaar.

An dieser Stelle sei darauf aufmerksam gemacht, daß alle Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{CuLnW}_2\text{O}_8$  ( $\text{Ln}$ =Lanthanoide, Y und Bi) erstaunliche Unterschiede in den Wolfram-Sauerstoff-Abständen zeigen. Unter Vernachlässigung des einen auffallend langen W-O-Abstandes reduziert sich die Koordinationssphäre von  $\text{W}^{6+}$  zu einer tetragonalen Pyramide.  $\text{W}^{6+}$  liegt dann fast in der quadratischen Fläche der  $\text{WO}_5$ -Pyramide. Für ein Ion mit hoher Ladungszahl, wie hier  $\text{W}^{6+}$ , ist ein Polyeder mit so großen Unterschieden in den Bindungsabständen recht ungewöhnlich.

Die Rechnungen erfolgten auf der elektronischen Rechananlage VAX 8550 der Universität Kiel sowie auf einer IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karls-

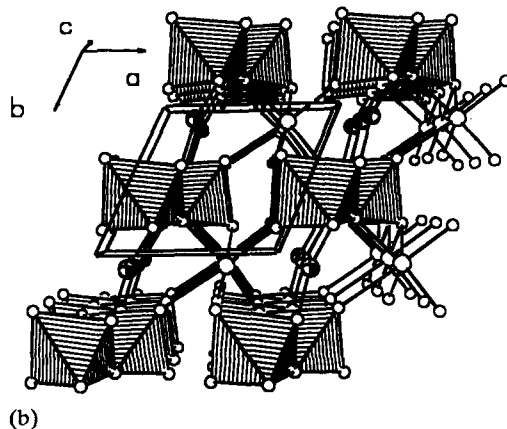
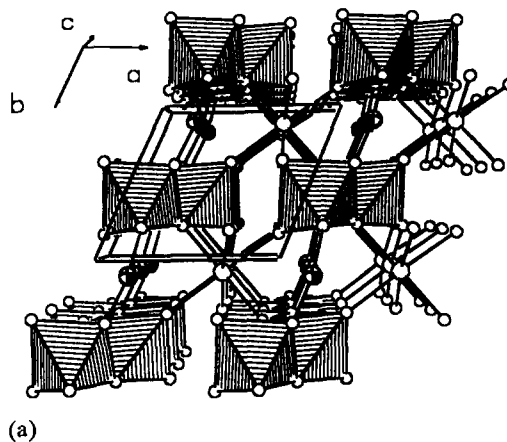


Abb. 1. Perspektivische Wiedergabe der Polyederverknüpfung in: (a)  $\text{CuBiW}_2\text{O}_8$ ; (b)  $\beta\text{-CuNdW}_2\text{O}_8$ . Die Oktaeder um Wolfram sind schraffiert, Kugel mit Segment =  $\text{Cu}^{2+}$ , große offene Kugel =  $\text{Bi}^{3+}$  bzw.  $\text{Nd}^{3+}$ , kleine offene Kugel =  $\text{O}^{2-}$ .

ruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich technische Zusammenarbeit mbH., D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CDS-56482, des Autors und Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit wertvollen Sachmitteln.

## Literatur

- 1 H.-C. Mumm and Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 566 (1988) 25.
- 2 A. Boehlke und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, 162 (1990) 141.
- 3 Hk. Müller-Buschbaum und T. F. Krüger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 607 (1992) 52.
- 4 P. V. Klevtsov, A. P. Perepelitsa und A. V. Sinkevich, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 25 (1980) 360.
- 5 G. Sheldrick, SHELX-Program for Crystal Structure Determination, Version 1.1.1976, Cambridge.
- 6 Psi-scan Programm EMPIR, Fa. Stoe & Cie, Darmstadt, 1987.
- 7 C. K. Johnson, *Report ORNL-3794*, Oak Ridge National Laboratory, TN, 1965.
- 8 K.-B. Plötz, *Dissertation*, Univ. Kiel, 1982. Erweiterung durch M. Rath, Univ. Kiel, 1992.