

Beiträge zur Chemie von Molybdän und Wolfram, XX* Verfeinerung der Kristallstruktur der roten Molybdänbronze – $K_{0,33}MoO_3$

Contribution to the Chemistry of Molybdenum and Tungsten, XX*
Refinement of the Crystal Structure of the Red Molybdenum Bronze – $K_{0,33}MoO_3$

F. A. SCHRÖDER und W. SCHUCKMANN

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft, Frankfurt/M.
und Institut für Kristallographie der Universität Frankfurt/M.

(Z. Naturforsch. **32b**, 365–368 [1977]; eingegangen am 12. Januar 1977)

Crystal Structure, Bond Order, Molybdenum Bronze

With new X-ray data from a crystal of stoichiometric $K_{0,33}MoO_3$ the crystal structure of this compound was refined until $R(\text{anisotropic}) = 0.023$. The characteristic distortion of the Mo–O octahedra is discussed.

Von der roten Kaliummolybdänbronze wurden durch Schmelzelektrolyse von MoO_3 und K_2MoO_4 bei 560 °C Einkristalle der Zusammensetzung $K_{0,26}MoO_3$ von WOLD, KUMMANN, ARNOTT und FERETTI¹ dargestellt. Diese Einkristalle wurden zur Röntgenstrukturanalyse von STEPHENSON und WADSLEY² verwendet, welche mit einem R -Wert von 0,134 beendet wurde. Aus der Struktur wurde die Formel $K_{0,33}MoO_3 = K_4Mo_{12}O_{36}$ bei vollständiger Besetzung der 4-zähligen Punktlage mit K-Atomen gefordert. An Kristallen dieser Grenzzusammensetzung wurden elektrische Leitfähigkeit, magnetische Suszeptibilität, Hall-Spannung und thermoelektrische Daten von BOUCHARD, PERLSTEIN und SIENKO³ gemessen. Umfangreiche Messungen von ESR und magnetischer Suszeptibilität wurden ebenfalls an Einkristallen dieser Zusammensetzung kürzlich von BANG und SPERLICH⁴ durchgeführt. Weitere Details s. l. c.⁵

Bei der systematischen Untersuchung der Mo–O-Bindungsabstands-/Bindungsordnungsbeziehung durch SCHRÖDER⁶ fiel auf, daß die vorliegenden Bindungsabstände sehr unsystematische und z. T. irreguläre Werte zeigen. Daher wurde eine Neubestimmung bzw. Verfeinerung der Kristallstruktur mit einem neuen Datensatz durchgeführt.

* XIX. Mitteilung: F. A. SCHRÖDER, Z. Naturforsch. **32b**, 361 [1977].

Sonderdruckanforderungen an Dr. F. A. SCHRÖDER, Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft, Varrentrappstraße 40/42, D-6000 Frankfurt/M.–90.

Experimentelles

Kristalle geeigneter Größe wurden uns freundlicherweise von Herrn Dr. BANG, Darmstadt, überlassen. Die K- und Mo-Analyse mit einem PE-Atom-Absorptionsspektrometer, Typ 303 ($\lambda = 766,5$ nm in Emission und 313 nm in Absorption) ergab die Zusammensetzung $K_{0,335 \pm 0,003}MoO_3$.

Der röntgenographische Datensatz wurde auf einem Nonius CAD-4-Diffraktometer mit monochromatisierter Mo-Strahlung gemessen⁷. Durch ψ -scan einer Reihe von Reflexen wurde überprüft, daß die Absorption vernachlässigt werden konnte. Es wurden 1813 Reflexe bis $\sin \theta/\lambda = 0,646$ gemessen, die zu 859 symmetrieunabhängigen Reflexen führten. Die Überprüfung der Raumgruppe ergab in Übereinstimmung mit² $C2/m$ und die Gitterparameter $a = 14,299(2)$, $b = 7,737(1)$, $c = 6,394(1)$ Å, $\beta = 92,62(1)^\circ$. Die Rechnungen erfolgten mit dem X-Ray-System (1972) und den Atomformfaktorkurven für K^+ , Mo^{6+} und O^{1-} nach⁸. Diejenigen von K und Mo wurden mit den Werten von⁹ auf anomale Dispersion korrigiert.

Ausgehend von den Lageparametern von² verfeinerten die Daten mit Einheitsgewichten sofort auf $R(\text{isotrop}) = 0,036$ und $R(\text{anisotrop}) = 0,023$. Das shift/error-Verhältnis betrug im letzten Zyklus für die Lagekoordinaten bei Mo 0,0002–0,005, bei K 0,003–0,007 und bei den O-Atomen 0,0005–0,07. Wie die Liste der Strukturaktoren zeigt¹⁰, weisen die nichtausgesonderten Reflexe 040 und 203 erhebliche Verfälschung durch Extinktion auf.

Ergebnis und Diskussion

Die erhaltenen Atomparameter zeigt Tab. I. In Tab. II sind die Bindungsabstände, -winkel sowie einige Kontaktabstände mit denen von² zum Ver-

gleich angegeben. Abb. 1 zeigt den Elementarzelleninhalt.

Die grundsätzlichen Ergebnisse der Strukturbestimmung von ² werden bestätigt. Im Gegensatz da-

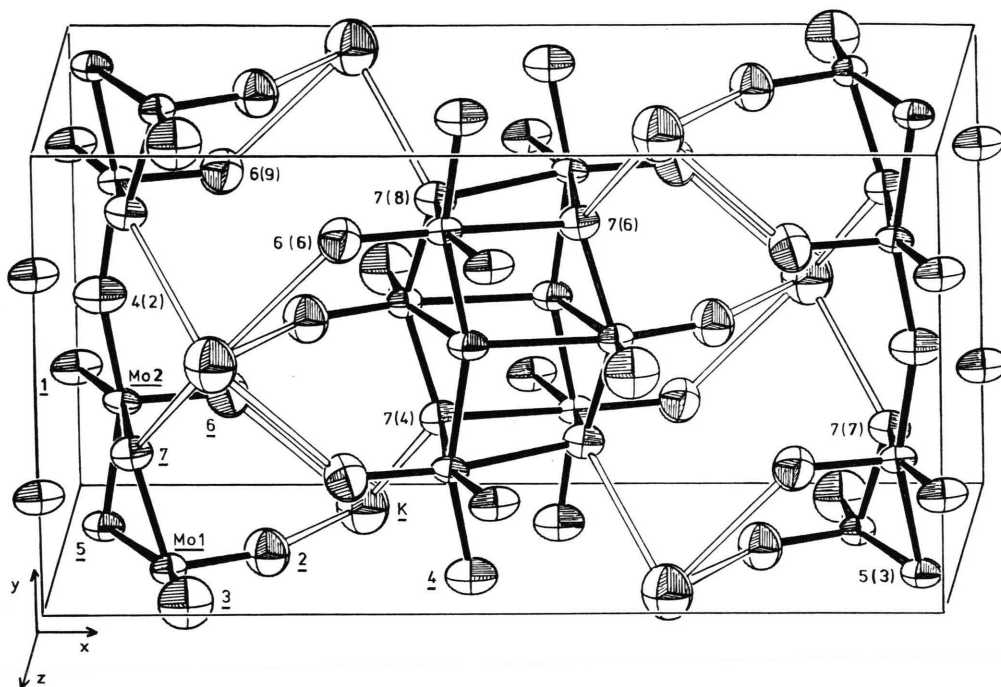


Abb. 1. Elementarzelle von $K_{0,33}MoO_3$. Die unabhängigen Atome sind unterstrichen. Wird das Polyeder aus 6 Mo-O-Oktaedern in Richtung der Winkelhalbierenden O3-Mo1-O2 betrachtet, so ist immer links O3 und rechts O2. In ⁴ (Abb. 5) ist das Polyeder 180° um diese Winkelhalbierende gedreht dargestellt.

Tab. I. Atomparameter von $K_{0,33}MoO_3$. Orts- und Temperaturparameter sind multipliziert mit 10^4 , Standardabweichungen in Klammern. Die anisotropen Temperaturparameter entsprechen dem Ausdruck $\exp[-2\pi^2(u_{11}h^2a^{*2} + u_{22}k^2b^{*2} + u_{33}l^2c^{*2} + 2u_{12}hka^*b^* + 2u_{13}hla^*c^* + 2u_{23}klb^*c^*)]$.

| Atom | <u>x</u> | <u>y</u> | <u>z</u> | <u>U</u> | <u>u₁₁</u> |
|------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| K | 3170(1) | 0 | 1649(3) | 191 | 188(8) |
| Mo1 | 1230(1) | 0 | 6406(1) | 70 | 87(3) |
| Mo2 | 601(1) | 2604(1) | 2690(1) | 65 | 97(2) |
| O1 | 0 | 2585(6) | 0 | 98 | 161(22) |
| O2 | 2261(3) | 0 | 5176(8) | 143 | 142(24) |
| O3 | 1527(4) | 0 | 9033(8) | 159 | 198(26) |
| O4 | 5401(4) | 0 | 2951(7) | 121 | 183(25) |
| O5 | 385(3) | 0 | 3103(7) | 89 | 117(22) |
| O6 | 1726(2) | 2588(5) | 2037(5) | 144 | 129(16) |
| O7 | 835(2) | 2378(4) | 5911(5) | 85 | 118(14) |
| | <u>u₂₂</u> | <u>u₃₃</u> | <u>u₁₂</u> | <u>u₁₃</u> | <u>u₂₃</u> |
| K | 225(8) | 160(7) | 0 | 24(6) | 0 |
| Mo1 | 65(3) | 58(2) | 0 | — 9(2) | 0 |
| Mo2 | 53(2) | 44(2) | — 6(1) | 5(1) | 3(1) |
| O1 | 87(23) | 46(19) | 0 | —46(17) | 0 |
| O2 | 163(26) | 122(23) | 0 | 27(19) | 0 |
| O3 | 203(27) | 76(22) | 0 | —24(19) | 0 |
| O4 | 99(24) | 81(22) | 0 | 0(19) | 0 |
| O5 | 59(21) | 92(21) | 0 | 11(17) | 0 |
| O6 | 150(18) | 154(16) | —13(14) | 20(13) | —18(14) |
| O7 | 89(16) | 47(13) | 4(13) | 3(11) | 2(12) |

Tab. II. Mo-O- und K-O-Bindungsabstände sowie O-O-Kontaktabstände in den Oktaedern in Å mit denen nach ² zum Vergleich. Bindungswinkel und Diagonalwinkel der Mo-O in °. Einzelziffern in Klammern sind Standardabweichungen. Zusätzliche Ziffern der Atombezeichnungen geben die folgenden Symmetrieeoperationen an: (1) $x, y, z-1$, (2) $x-1/2 y + 1/2 z$, (3) $\bar{x} \bar{y} 1-z$, (4) $1/2-x 1/2-y 1-z$, (5) $1/2-x 1/2-y z$, (6) $x \bar{y} z$, (7) $x y 1-z$, (8) $1/2-x y-1/2 1-z$, (9) $1/2-x y-1/2 \bar{z}$.

| | | | | | |
|---------------------------------|----------|----------|--------------|----------|----------|
| Mo 1 - O 2 | 1,702(5) | (1,67) | Mo 2 - O 6 | 1,680(4) | (1,87) |
| - O 3 | 1,713(5) | (1,89) | - O 4(2) | 1,884(1) | (1,87) |
| - O 7 | 1,946(3) | (1,99) | - O 1 | 1,887(4) | (1,89) |
| - O 7(6) | 1,946(3) | (1,99) | - O 5 | 2,058(1) | (2,02) |
| - O 5(3) | 2,343(5) | (2,56) | - O 7 | 2,079(3) | (1,96) |
| - O 5 | 2,385(5) | (2,39) | - O 7(7) | 2,284(3) | (2,35) |
| O 2 - O 3 | 2,723(7) | (2,83) | O 1 - O 4(2) | 2,698(5) | (2,57) |
| O 2 - O 5 | 2,937(7) | (2,81) | O 1 - O 5 | 2,853(5) | (2,92) |
| O 2 - O 7 | 2,801(5) | (2,76) | O 1 - O 6 | 2,738(3) | (2,80) |
| O 2 - O 7(6) | 2,801(5) | (2,81) | O 1 - O 7(7) | 2,928(3) | (3,06) |
| O 3 - O 5(3) | 2,999(7) | (3,22) | O 4 - O 6 | 2,741(5) | (2,84) |
| O 3 - O 7 | 2,858(5) | (3,08) | O 4 - O 7 | 2,809(5) | (2,74) |
| O 3 - O 7(6) | 2,858(5) | (3,08) | O 4 - O 7(6) | 2,824(5) | (2,74) |
| O 5 - O 5(3) | 2,708(7) | (3,09) | O 5 - O 6 | 2,877(5) | (2,85) |
| O 5 - O 7 | 2,630(5) | (2,61) | O 5 - O 7 | 2,630(5) | (2,61) |
| O 5 - O 7(6) | 2,630(5) | (2,61) | O 5 - O 7(7) | 2,632(5) | (2,88) |
| O 5(3) - O 7 | 2,632(5) | (2,88) | O 6 - O 7 | 2,841(5) | (2,92) |
| O 5(3) - O 7(6) | 2,632(5) | (2,88) | O 7 - O 7(7) | 2,609(4) | (2,58) |
| Im Mittel | 2,767 | | Im Mittel | 2,765 | |
| K - O 2 | 2,654(5) | (2,68) | K - O 6 | 2,895(4) | (2,78) |
| O 3(1) | 2,821(5) | (2,69) | O 6(6) | 2,895(4) | (2,78) |
| O 7(8) | 2,893(3) | (2,92) | O 6(5) | 3,015(4) | (2,87) |
| O 7(4) | 2,893(3) | (2,92) | O 6(9) | 3,015(4) | (2,87) |
| | | | | | |
| | | Mo 1 | | | Mo 2 |
| O 2/O 1 - Mo - O 3/O 6 | | 105,7(2) | | | 100,1(1) |
| O 3/O 6 - Mo - O 5(3)/O 7 | | 94,1(2) | | | 97,6(1) |
| O 2/O 1 - Mo - O 5/O 7(7) | | 90,3(2) | | | 88,6(1) |
| O 5/O 7 - Mo - O 5(3)/O 7(7) | | 69,9(2) | | | 73,3(1) |
| Summe der Winkel | | 360,0 | | | 359,6 |
| O 2/O 6 - Mo - O 5(3)/O 7(7) | | 160,2(2) | | | 170,0(1) |
| O 3/O 1 - Mo - O 5/O 7 | | 164,0(2) | | | 161,5(1) |
| O 2/O 6 - Mo - O 7/O 4(2) | | 100,1(1) | | | 100,4(2) |
| O 2/O 6 - Mo - O 7(6)/O 5 | | 100,1(1) | | | 100,1(2) |
| O 7/O 4(2) - Mo - O 5(3)/O 7(7) | | 75,0(1) | | | 84,2(2) |
| O 5/O 5 - Mo - O 7/O 7(7) | | 75,0(1) | | | 74,4(2) |
| Summe der Winkel | | 350,2 | | | 359,1 |
| O 3/O 1 - Mo - O 7/O 5 | | 102,5(1) | | | 92,6(2) |
| O 3/O 1 - Mo - O 7(6)/O 4(2) | | 102,5(1) | | | 91,4(2) |
| O 5/O 7 - Mo - O 7/O 4(2) | | 74,0(1) | | | 90,8(2) |
| O 5/O 5 - Mo - O 7(6)/O 7 | | 74,0(1) | | | 79,0(2) |
| Summe der Winkel | | 353,0 | | | 353,8 |
| O 7/O 5 - Mo - O 7(6)/O 4(2) | | 142,0(1) | | | 158,1(2) |

zu werden die Mo-O-Abstände jetzt gefunden, wie sie auf Grund der Erfahrung zu erwarten waren. Das von 6 Mo-O-Oktaedern gebildete Gesamtpolyeder wird von 4 Oktaedern gebildet (mit Mo 2), die sich in einer Ebene befinden und zwei einbeschriebenen (mit Mo 1), die senkrecht dazu angeordnet sind. die Mo 1-Oktaeder besitzen die typische $2(O_t)+2+2$ -Koordination. Nach der Übersicht ⁶ wird sie fast ausschließlich von Mo(VI)-Verbindungen gebildet.

Die gefundenen Bindungsabstände entsprechen den Erwartungswerten. Die Oktaeder mit Mo 2 entsprechen nach der Übersicht ⁶ dem Koordinations-typ (bezogen auf die kurzen Abstände) $1 O_t + 2 O_{br}$. Den vorliegenden Abständen (1,680, 1,884, 1,887 Å) vergleichbare werden nur in Mo(V)-Komplexen und $Mo_{18}O_{52}$ gefunden, wie Tab. VIII in ⁶ zeigt. Diese Ergebnisse werden durch die Berücksichtigung der Bindungswinkel abgerundet. Im Oktaeder mit Mo 1

ist nur der Schnitt, der die beiden π -Bindungsanteile enthaltenden-O_t enthält, planar. Dagegen sind im Oktaeder mit Mo 2 die beiden Schnitte planar, die die 3 kürzesten Abstände Mo-O6, Mo-O4(2) und Mo-O1 enthalten. Danach ist das π -Elektronensystem über diese drei Bindungen verteilt, obwohl dies für die beiden letzteren nur noch in geringem Maße zutrifft, da ihnen Bindungsordnungen von 0,97 und 0,96 zukommen.

Würde man dieses Vergleichsergebnis in Oxidationszahlen umsetzen, so erhält man für die Verbindung (wegen des 1:2-Verhältnisses) die Oxidationsstufe 5,33, während sie tatsächlich 5,67 ist. Werden Bindungsabstands-(bond valence) oder bond order Korrelationen von BROWN und WU¹¹ bzw. ⁶ benutzt, so wird Mo 1:5,58, Mo 2:5,26 (im Mittel 5,37) bzw. für Mo 1 und Mo 2 jeweils 5,41 erhalten. Während ¹¹ keine Fehler für die Summen der bond valences angeben, beträgt nach ⁶ $\sigma(\text{BO}) \approx 0,10$, d. h. der erhaltene Wert liegt etwa 2,5 σ unter dem durch die Formel gegebenen. Dies wird bei den

Ergebnissen nach ⁶ öfters gefunden. Obwohl die Unterschiede der nach den beiden Methoden errechneten Werte nicht sicher miteinander verglichen werden können, scheint es doch, als ob der von ⁶ angegebene Kurvenzug den Einfluß der beiden delokalisierten Elektronen, die pro Polyeder (das aus 6 Mo-O-Oktaedern gebildet wird) vorhanden sind, besser wiedergibt, was auf Grund der „elektronischen“ Ableitung der Beziehung vernünftig erscheint.

Von den K-O-Abständen zählt derjenige von 2,654 Å nach den Werten der Literatur, z. B. ¹² zu den kürzesten, so daß zwischen K und O 2 eine deutliche Wechselwirkung angenommen werden darf, die allerdings keinen Einfluß auf den Mo-O2-Abstand hat. Die übrigen Abstände liegen im mittleren Bereich der bekannten Werte.

F. S. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Leihgaben. Die Rechnungen wurden auf der Rechenanlage UNIVAC 1108 der Universität Frankfurt/M. durchgeführt.

¹ A. WOLD, W. KUNNMANN, R. J. ARNOTT und A. FERRETTI, *Inorg. Chem.* **3**, 545 [1964].

² N. C. STEPHENSON und A. D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.* **18**, 241 [1965].

³ G. H. BOUCHARD (Jr.), J. PERLSTEIN und M. J. SIENKO, *Inorg. Chem.* **6**, 1682 [1967].

⁴ G. BANG und G. SPERLICH, *Z. Physik* **B 22**, 1 [1975].

⁵ Gmelin's Handbuch der anorg. Chemie, Mo, Erg.-Band B 1 (1975), 164 u. ff.

⁶ F. A. SCHRÖDER, *Acta Crystallogr.* **B 31**, 2294 [1975].

⁷ Wir danken Herrn Dr. C. KRÜGER, MPI für Kohleforschung, Mülheim, sehr herzlich für die Durchführung der Messung.

⁸ International Tables, Vol. 4, Birmingham 1974, Tabelle 2.2B.

⁹ Dto., Tabelle 2.3.1.

¹⁰ Eine Liste der F_o/F_c-Werte kann von F. S. angefordert werden.

¹¹ I. D. BROWN und K. K. WU, *Acta Crystallogr.* **B 32**, 1957 [1976].

¹² BIDICS 1975, Bond Index to the Determinations of Inorganic Crystal Structures, I. D. BROWN, M. C. BROWN und F. C. HAWTHORNE, MacMaster University, Hamilton, Ontario.