

Strukturen und Eigenschaften kristalliner Natrium-Eisenoxomolybdate

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Min. Elke Müßig
aus Frankfurt am Main

Referent: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. H. Fueß

Koreferent: Prof. Dr. W. F. Müller

Tag der Einreichung: 12. November 2004

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 2004

Darmstadt 2004

D 17

Aller Anfang ist schwer. Höchstens das Aufhören ist manchmal noch schwerer.

Victor Moritz Goldschmidt (1888-1947)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Probenpräparation.....	3
2.1	$\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$	5
2.2	$\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	6
2.3	$\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	9
2.4	$\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	10
2.5	$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	11
2.6	$\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$	14
3	Kristalline Phasen im System Na-Fe-Mo-O.....	15
3.1	Na-Fe-Orthooxomolybdate.....	16
3.1.1	$\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$	18
3.1.2	$\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	19
3.1.3	$\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	22
3.1.4	$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	25
3.1.5	$\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	27
3.1.6	Schema stabiler Phasen $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{MoO}_4)_z$ und Koordinationsgeometrie.....	29
3.2	$\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$	32
4	Vergleiche von Phasen im System Na-Fe-Mo-O mit Verbindungen ähnlicher Strukturen.....	37
4.1	Orthoverbindungen.....	37
4.2	Phasen mit Mo_3O_{13} -Clustereinheiten.....	50
5	Eigenschaften der Na-Fe-Mo-Oxide.....	59
5.1	Thermische Eigenschaften.....	59
5.1.1	Temperaturinduzierte Phasenumwandlungen und Oxidationsreaktionen.....	60
5.1.1.1	$\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$	60
5.1.1.2	$\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	61
5.1.1.3	$\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	65
5.1.1.4	$\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	68
5.1.1.5	$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	72
5.1.1.6	$\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$	74
5.1.2	Thermische Ausdehnungskoeffizienten.....	77

5.2 Magnetisches Verhalten der Na-Fe-Mo-Oxide	81
5.2.1 Geometrische Analyse der magnetischen Supersuperaustauschkopp- lungen und Vorhersage von magnetischen Untergittern.....	83
5.2.1.1 NaFe(MoO ₄) ₂	84
5.2.1.2 α-NaFe ₂ (MoO ₄) ₃	86
5.2.1.3 β -NaFe ₂ (MoO ₄) ₃	89
5.2.1.4 NaFe ₄ (MoO ₄) ₅	90
5.2.1.5 Na ₃ Fe ₂ (MoO ₄) ₃	92
5.2.2 Magnetische Suszeptibilitäten.....	95
5.2.2.1 NaFe(MoO ₄) ₂	97
5.2.2.2 α-NaFe ₂ (MoO ₄) ₃	98
5.2.2.3 β-NaFe ₂ (MoO ₄) ₃	100
5.2.2.4 NaFe ₄ (MoO ₄) ₅	101
5.2.2.5 Na ₃ Fe ₂ (MoO ₄) ₃	102
5.2.2.6 Na ₃ Fe ₂ Mo ₅ O ₁₆	104
5.2.3 Neutronenpulvermessungen.....	105
5.2.3.1 NaFe(MoO ₄) ₂	106
5.2.3.2 α-NaFe ₂ (MoO ₄) ₃	108
5.2.3.3 β-NaFe ₂ (MoO ₄) ₃	110
5.2.3.4 NaFe ₄ (MoO ₄) ₅	112
5.2.3.5 Na ₃ Fe ₂ (MoO ₄) ₃	114
5.2.3.6. Na ₃ Fe ₂ Mo ₅ O ₁₆	116
5.2.4 Diskussion der magnetischen Eigenschaften.....	118
5.3 Vorversuche zu den katalytische Eigenschaften	120
6 Zusammenfassung und Ausblick.....	125
7 Anhang	129
7.1 Zellmetrik, Messbedingungen und Strukturverfeinerungen	129
7.2 Atomkoordinaten und Bindungsabstände.....	131
8 Literatur	137

Kapitel 1

Einleitung

Die 3d-Übergangsmetallmolybdate bilden eine Vielzahl von Phasen unterschiedlicher Stöchiometrien aus. Diese Vielseitigkeit ist auf die Möglichkeit sowohl des Mo als auch des 3d-Übergangsmetalls zurückzuführen, stabile Phasen in unterschiedlichen formalen Oxidationsstufen auszubilden. Neben der Reichhaltigkeit der Phasendiagramme bedingen die unterschiedlichen formalen Oxidationsstufen weiterhin die konkreten Eigenschaften der 3d-Übergangsmetallmolybdate, beispielsweise die magnetischen und katalytischen Eigenschaften. So eignen sich diese Verbindungen als Modellsysteme für die Geometrieabhängigkeit magnetischer Wechselwirkungen. In einer Vorarbeit gelang für das 3d-Übergangsmetallmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ die Vorhersage der ferrimagnetischen Struktur anhand geometrischer Betrachtungen der zugrunde liegenden Wechselwirkungspfade (Ehrenberg et al. 2003, Battle 1982). Diese Vorhersage konnte anhand von Neutronenbeugungsexperimenten bestätigt werden. Weiterhin sind 3d-Übergangsmetallmolybdate seit 1930 für ihre hohe Aktivität und Selektivität in einigen Partialoxidationsreaktionen zur Veredelung von Kohlenwasserstoffen bekannt (Adkins und Peterson 1931), z.B. $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ für die Umwandlung von Methanol zu Formaldehyd (Soares et al. 2002). Außerdem könnten diese Verbindungen mit Hohlräumen auch zur Alkali-Interkalation und damit als potentiell Batteriematerial geeignet sein, insbesondere im Fall hoher Oxidationsstufen, die bei Interkalation reduziert würden (Leyzerovich et al. 2004).

Die 3d-Übergangsmetallmolybdate bestehen häufig aus Netzwerken von $[\text{MO}_6]$ -Oktaedern des 3d-Übergangsmetalls M und $[\text{MoO}_4]$ -Tetraedern. Meist handelt es sich dabei um Orthooxomolybdate, in denen Molybdän-Ionen stets tetraedrisch koordiniert sind und alle Sauerstoffe sich genau einem $[\text{MoO}_4]$ -Tetraeder zuordnen lassen. Die $[\text{MoO}_4]$ -Tetraeder sind hierbei niemals über gemeinsame Sauerstoffe miteinander verbunden. Allerdings treten auch anderen Mo-O-Koordinationsgeometrien auf, beispielsweise $[\text{MoO}_6]$ -Oktaeder.

Für das System Fe-Mo-O findet sich in der Literatur die Beschreibung der folgenden Verbindungen und deren Phasenbeziehungen im Temperaturbereich 1173-1473 K: FeMoO_4 , Fe_2MoO_4 , $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ und $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Koyama und Harada 1994 und darin zitierte Literatur). Während es sich bei $\beta\text{-FeMoO}_4$, Fe_2MoO_4 , und $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ um Orthooxomolybdate handelt, enthalten $\alpha\text{-FeMoO}_4$ und $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ $[\text{MoO}_6]$ -Oktaeder. Die konkreten formalen Oxidationsstufen variieren in den Fe-Mo-O-Verbindungen zwischen +II und +III für Eisen und +IV und +VI für Molybdän.

Ein Einbau von Alkali-Ionen in diese Phasen erscheint zumindest in einem gewissen Umfang möglich, sofern Eisen und/oder Molybdän in einer der höheren Oxidationsstufen vorliegen.

Dieser Einbau würde mit einer (partiellen) Reduktion des Mo- oder Fe-Kations einhergehen. Diese Annahme bezieht sich insbesondere auf Strukturen mit offenen Kanälen oder Schichten. Die Ausdehnung der Untersuchung auf solche quarternären Systeme unter zusätzlicher Berücksichtigung eines Alkalielements wie Natrium läßt demnach einen Freiheitsgrad erwarten, durch den die formalen Oxidationsstufen von Eisen und Molybdän geändert werden können und sich eine Beeinflussung der hierauf empfindlichen Eigenschaften bewirken läßt. So bestünde die Möglichkeit, durch den Na-Einbau im Vergleich zu den ternären Verbindungen magnetisch verdünnte Substanzen zu erhalten, da weniger magnetische Kopplungspfade in den Strukturen vorhanden sind. Gerade die geringere Zahl von Kopplungspfaden läßt eine Korrelation von Kopplungsstärke und Geometrie entlang des Pfades erfolgversprechend erscheinen.

Eine Literaturrecherche ergab nur eine sehr geringe Anzahl von Strukturen von Alkali-3d-Übergangsmetallmolybdaten und noch erheblich weniger Information über deren Eigenschaften. Dieser Sachverhalt legt eine intensive Untersuchung dieser quarternären Systeme nahe und läßt sie in Hinblick auf die resultierenden Eigenschaften auch relevant erscheinen.

Im Zentrum der vorliegenden Arbeit steht das quarternäre System Na-Fe-Mo-O.

Das folgende Kapitel beginnt mit den experimentellen Arbeiten zur Herstellung von Proben hoher Phasenreinheit. Für die gefundenen Na-Fe-Orthooxomolybdate wird im 3. Kapitel ein Phasenschema vorgeschlagen, das auch die ternären Endglieder einschließt. Ferner werden die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Strukturen ausführlich beschrieben und vergleichend gegenübergestellt.

Die Kristallstrukturen der neu etablierten Na-Fe-Mo-Oxide sind in die Systeme bekannter Verbindungen einzuordnen. Im 4. Kapitel werden hierzu die neu etablierten Verbindungen in Zusammenhang sowohl mit anderen Molybdaten als auch mit ähnlichen Strukturen anderer Zusammensetzungen verglichen. Kapitel 5 faßt die Eigenschaften aller Na-Fe-Mo-O Verbindungen zusammen. Neben dem thermischen Verhalten wurden die magnetischen Eigenschaften bestimmt und Vorversuche zu den katalytischen Eigenschaften am Beispiel der Oxidation von Propen durchgeführt. Das letzte Kapitel gibt eine Zusammenfassung der Ergebnisse und einen Ausblick auf weitere, noch unbeantwortete oder in dieser Arbeit neu aufgeworfene Fragen.

Kapitel 2

Probenpräparation

In diesem Abschnitt wird zunächst die allgemeine Vorgehensweise zur Probenherstellung beschrieben. Es folgen die optimierten Präparationsbedingungen, die für die einzelne Zusammensetzung jeweils den höchsten Reinheitsgrad ergaben.

In verschiedenen Syntheseansätzen wurden zunächst mehrphasige Gemenge erhalten. Durch Untersuchung ausgewählter Kristalle aus diesen Gemengen konnten im Na-Fe-Mo-O-System zusätzlich zu der in der Literatur beschriebenen Verbindung $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ (Klevtsova et al. 1975) fünf neue Phasen nachgewiesen werden:

- $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$,
- $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$,
- $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$,
- $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$,
- $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$.

Ein hoher Reinheitsgrad dieser neu synthetisierten Verbindungen im Na-Fe-Mo-O System ist notwendig, um die anschließend bestimmten magnetischen, thermischen und katalytischen Eigenschaften zuverlässig zuordnen zu können.

Für die Synthesen dienten Na_2MoO_4 (Aldrich, 99%), Fe_2O_3 (Aldrich, 99,98%), FeO (Aldrich, 99,9%), MoO_3 (Johnson Matthey, Grade A1) und MoO_2 (STREM Chemicals, 99%) als Ausgangssubstanzen. Die Reagenzien wurden in einem Achatmörser unter Aceton sorgfältig vermischt und zerrieben. Nach Pressen der Gemenge in Plättchenform wurden die Pellets entweder direkt in eine zugeschmolzene Quarz-Ampulle mit 8-10 cm^3 Volumen plziert, die vor dem Abschmelzen evakuiert ($P < 10^{-3}$ mbar) wurde (siehe Abbildung 2.1) oder die Pellets erst in einen Korundtiegel gefüllt und dieser in der Quarzampulle plziert. Anschließend erfolgte ein Tempervorgang der Ampulle im Ofen für 96 Stunden bei einer Haltetemperatur von 500-700 °C. Das Reaktionsprodukt wird dann im Ofen langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt. Im Lichtmikroskop hinterlassen alle Produkte zunächst einen inhomogenen Eindruck. Einkristalle unterschiedlicher Morphologie und Farbe wurden ausgewählt und einer Einkristallstrukturanalyse unterzogen (siehe Kapitel 3).

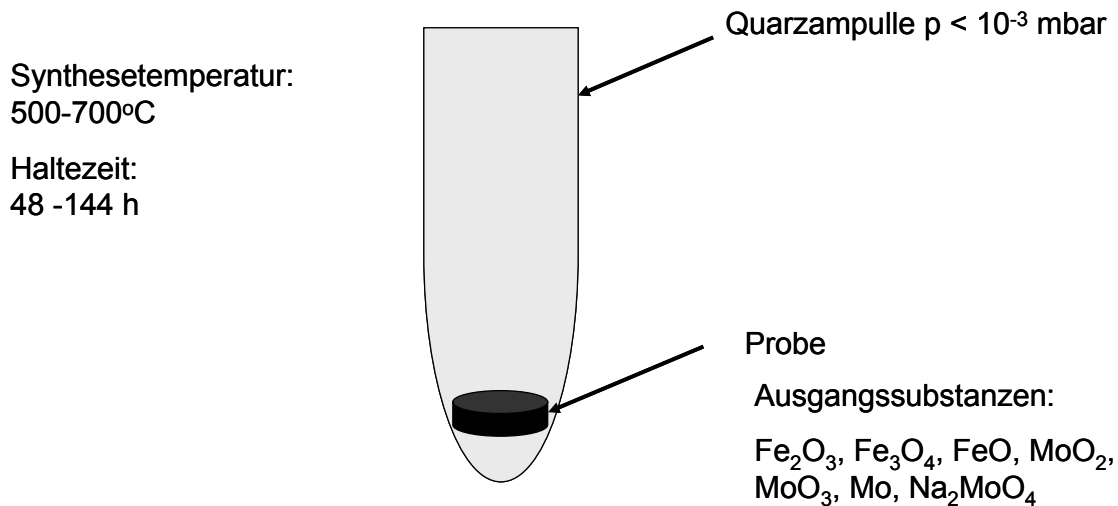


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Probenpräparation.

Im Anschluss an die Identifizierung neuer Phasen wurden die Synthesebedingungen derart optimiert, daß möglichst einphasige Proben erhalten wurden. Das zugrunde liegende Verfahren zur Probensynthese wurde aber beibehalten.

Folgende Parameter wurden variiert:

- Die Wahl der Edukte und deren Verhältnis,
- der Sauerstoffpartialdruck,
- die Synthesetemperatur,
- die Haltezeiten,
- die Heiz- bzw. Abkühlraten.

Ein weiterer Weg, die Fremdphasenanteile zu reduzieren, bestand in der nachträglichen Entfernung durch Säurebehandlung.

Die Phasenanalyse der synthetisierten Proben erfolgte mittels Pulverdiffraktometrie an einem in Transmissionsgeometrie arbeitenden STOE STADI/P Pulverdiffraktometer. Die verwendete MoK α_1 -Strahlung wird bei diesem Diffraktometer durch einen gekrümmten Germaniummonochromator auf den Detektorkreis fokussiert und dort von einem linearen, ortsempfindlichen Detektor mit einer 6°-Öffnung erfaßt. Für Beugungsexperimente bei Zimmertemperatur wurden die Pulverproben auf einem Flachprobenträger aufgebracht.

Die Parameterverfeinerung erfolgte mit Hilfe des Winplotr-Programmpakets (Rodriguez-Carvajal 1990, Roisnel und Rodriguez-Carvajal 2001). Die hierbei verwendeten Strukturmodelle basierten auf den Daten aus der Einkristallstrukturanalyse. Bei unveränderten Atomlagen wurden die Gitterparameter, Profilparameter sowie ein für alle Atomlagen gemeinsamer isotroper thermischer Auslenkungsparameter und der Skalenfaktor verfeinert.

2.1 NaFe(MoO₄)₂

Anfängliche Syntheseveruche der stöchiometrischen Ausgangsmengen orientierten sich an dem von Klevtsova et al. 1975 angegebenen Temperaturbereich von 550-650 °C. Erste Versuche bei 600 °C ergaben bereits einen Phasenanteil von 88% NaFe(MoO₄)₂. Dieser konnte durch Temperaturerhöhung auf 610 °C und einer Haltezeit von 10 Tagen auf 97 % gesteigert werden. Als Fremdphase wurde α-NaFe₂(MoO₄)₃ (siehe Unterabschnitte 2.2 und 3.1.2) identifiziert. Weitere Temperaturerhöhungen führten zur Fe₂O₃- und MoO₃-Bildung zu Lasten des NaFe(MoO₄)₂-Anteils. Eine längere Haltezeit von 14 Tagen, nachträgliche HNO₃-Behandlung und eine Synthese in einem Korundtiegel an Luft führten zu keiner weiteren Verbesserung hinsichtlich des NaFe(MoO₄)₂-Gehalts.

Temperatur	Haltezeit	Phasenzusammensetzung (Gew.%)
600 °C	2 Tage	88 % NaFe(MoO ₄) ₂ , 12% α-NaFe ₂ (MoO ₄) ₃
600 °C	4 Tage	90% NaFe(MoO ₄) ₂ , 10% α-NaFe ₂ (MoO ₄) ₃
610 °C	10 Tage	97% NaFe(MoO ₄) ₂ , 3% α-NaFe ₂ (MoO ₄) ₃
610 °C	2 Tage	88% NaFe(MoO ₄) ₂ , 12 % α-NaFe ₂ (MoO ₄) ₃
610 °C	6 Tage	93% NaFe(MoO ₄) ₂ , 7 % α-NaFe ₂ (MoO ₄) ₃
700 °C in Korundtiegel/Luft	2 Tage	65% NaFe(MoO ₄) ₂ , 35% Fe ₂ O ₃

Tabelle 2.1: Synthesen mit NaFe(MoO₄)₂ Stöchiometrie, bei unterschiedlichen Temperaturen und Haltezeiten.

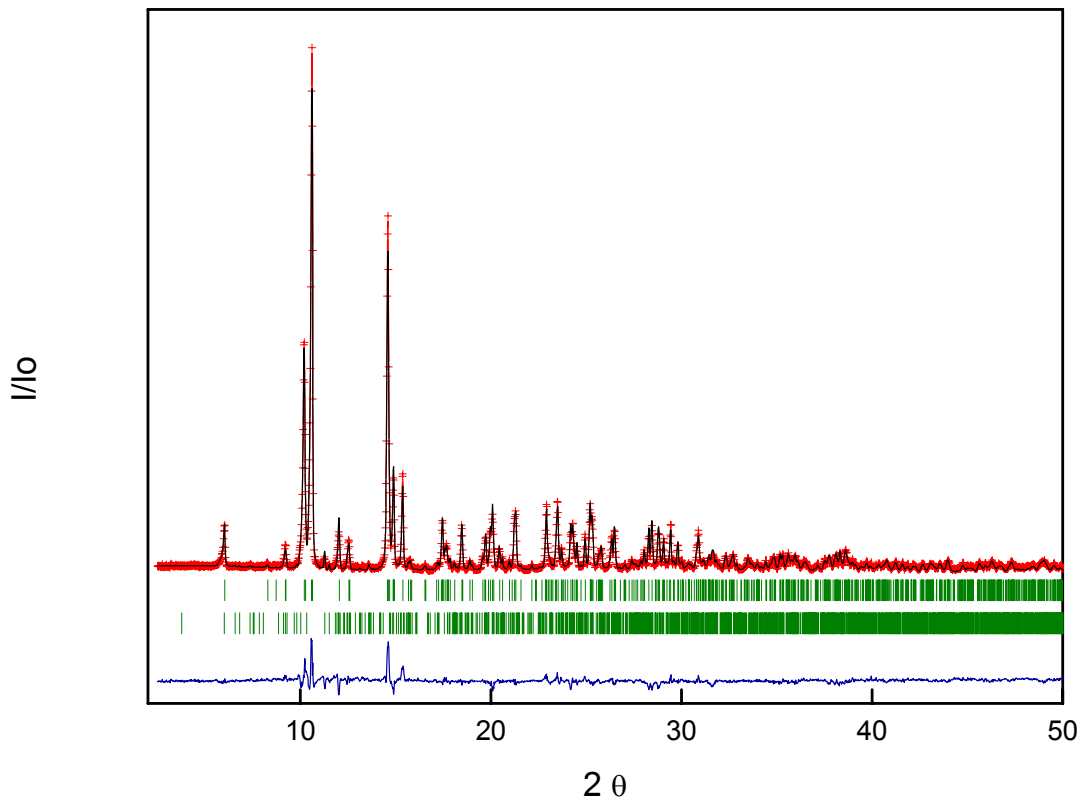


Abbildung 2.2: Gemessenes und nach der Rietveld-Methode berechnetes Diffraktogramm für $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung. Die oberen Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen des monoklinen $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ (97%), die unteren Markierungen die Reflexlagen des triklinen $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (3%).

2.2 $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Der erste Einkristall von $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ergab sich aus einer geplatzten Ampulle mit dadurch unbestimmten Synthesebedingungen. Synthesen bei verschiedenen Proben Temperaturen wiesen darauf hin, daß der optimale Temperaturbereich für einen hohen Phasengehalt zwischen 590 °C und 610 °C liegt. Allerdings waren die Ergebnisse in diesem Temperaturbereich nicht reproduzierbar. Variationen der Haltezeit und der Abkühlraten zeigten bei einer Haltezeit von mindestens 2 Tagen und einer langsamen Abkühlung bis mindestens 520 °C das beste Ergebnis. Bei bereits synthetisierten Proben erhöhte sich nach erneutem Tempern bei 600 °C und langsamer Abkühlung auf Zimmertemperatur der $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ Anteil. Eine annähernd phasenreine Probe konnte bei 595 °C für 3 Tage und einer langsamen Abkühlung während 4 Tagen auf Zimmertemperatur hergestellt werden. Die Fremdphase $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ wurde zu 2 % bestimmt.

Temperatur	Haltezeit/Abkühlung	Phasenzusammensetzung(Gew. %)
480 °C	2 Tage	50% α - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 30 % $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$, 20% MoO_3
550 °C	2 Tage	56% α - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 23% $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$, 21% $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$
590 °C	2 Tage / Abkühlung 4 Tage auf 570 °C	75% β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 21% $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$, 4% α - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$
595 °C	3 Tage/ Abkühlung in 4 Tagen auf Zimmertemperatur	98 % α - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 2 % $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$
595 °C	6 Tage	83% β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 17% $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$
600 °C	2 Tage	62% α - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 38% $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$
600 °C	12 Stunden/ Abkühlung 4 Tage auf 570 °C	70% β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 29% α - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 2% $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$
600 °C	2 Tage erneutes Tempern, anschließend „Quenchen“	100% β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$
600 °C	6 Tage	88% β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 12% $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$
600 °C	4 Tage Tempern von 590-630 °C Proben mit β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ - Anteil > 50%, anschließend „Quenchen“	89% β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 10% $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$, 1% α - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$
600 °C	Tempern der 590-610 °C Proben mit α - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ - Anteil > 50% für 2 Tage, 4 Tage Abkühlung auf 25 °C	92 % α - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 8% β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$
605 °C	4 Tage / Abkühlung in 4 Tagen auf 520 °C	85% α - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 15% β - $\text{NaFe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$
610 °C	6 Tage	86 % α - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 14 % β - $\text{NaFe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$
610 °C	4 Tage/ Abkühlung 2 Tage auf 550 °C	87% β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 13% $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$
610 °C	6 Tage	58% β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 38% $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$, 4% α - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$
630 °C	2 Tage	30% α - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 35% $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$, 35 % $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$
630 °C	4 Tage	87% β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 13% $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$
700 °C	2 Tage	10% β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 90% $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$

Tabelle 2.2: Zusammensetzung der kristallinen Bestandteile einiger Synthesen mit stöchiometrischen $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Ansatz mit unterschiedlichen Temperaturen, Haltezeiten und Abkühlraten. Sofern nicht näher beschrieben, erfolgte die Abkühlung durch Ausschalten des Ofens. Die beiden dick umrandeten Zeilen deuten dabei an, daß für den zweiten Präparationsschritt das ebenfalls analysierte Produkt des ersten Schritts verwendet wurde.



Abbildung 2.3: Gemessenes und nach der Rietveld-Methode berechnetes Diffraktogramm für $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ unter Verwendung von $\text{Mo-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Die oberen Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen des $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (98%), die unteren Markierungen die Reflexlagen des $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ (2%).

2.3 β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Einkristalle der β -Modifikation von $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ fanden sich ursprünglich als Nebenprodukt bei den α - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ Synthesen. Eine gezielte Herstellung erwies sich anfänglich als sehr schwierig. Der erhöhte Phasenanteil von α - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ bei einer Haltetemperatur von etwa 600 °C (siehe Abschnitt 2.2, Tabelle 2.2) sowie die Erniedrigung dieses Anteiles zugunsten von $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ bei höheren Temperaturen gab Anlass zu der Annahme, dass die β -Phase bei ähnlichen Temperaturen von etwa 600 °C auftreten könnte. Ein Natriumunterschuss bzw. -überschuss in Höhe von 5% erzielte keinen sichtbaren Effekt zugunsten der Stabilisierung einer der beiden Modifikationen. Die Synthese hoher Phasenanteile gelang schließlich bei langen Haltezeiten im Temperaturbereich von 590 – 610 °C und schneller Abkühlung oder schneller Abkühlung ab 570 °C. Als erfolgreich für den Erhalt einer hohen Reinheit stellte sich letztendlich ein Prozess bestehend aus Tempern bereits synthetisierter Proben und Quenchen der getemperten Proben heraus. Hierzu wurden die bei 590-610 °C hergestellten Proben mit geringem $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ Anteil nochmals für 2 Tage bei 600 °C getempert und anschließend die Ampullen von 600 °C auf Zimmertemperatur unter dem Wasserstrahl abgeschreckt. Der α -Anteil kann mit dieser Methode praktisch vollständig unterdrückt werden.

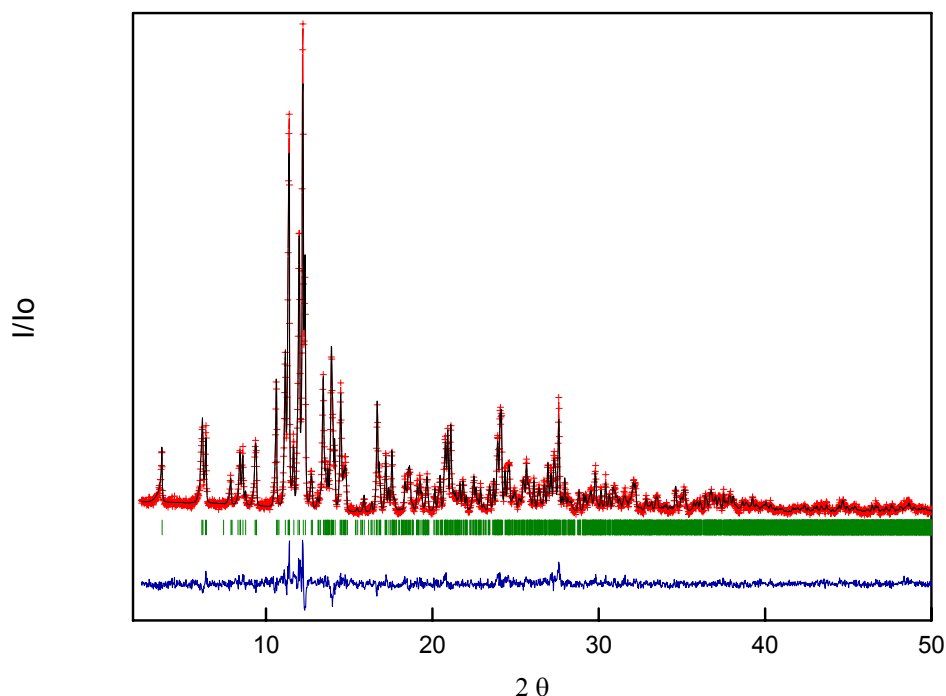


Abbildung 2.4: Gemessenes und nach der Rietveld-Methode berechnetes Diffraktogramm für β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ unter Verwendung von $\text{Mo-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

2.4 NaFe₄(MoO₄)₅

Die Beobachtung von NaFe₄(MoO₄)₅ ergab sich anfänglich aus einem Ansatz mit NaFe₂(MoO₄)₃-Stöchiometrie bei 700 °C. In dem Produkt stellte diese Verbindung die Hauptphase dar. Synthesen mit NaFe₄(MoO₄)₅-Einwaage bei Temperaturen zwischen 600-730 °C ergaben Phasenanteile zwischen 70 % und 94 %. Nachträgliche HNO₃-Behandlung oder schnellere oder langsamere Abkühlung führte zu keiner weiteren Anreicherung dieser Phase.

Temperatur	Haltezeit/ Abkühlung	Phasenzusammensetzung (Gew. %)
600 °C	4 Tage	87% NaFe ₄ (MoO ₄) ₅ , 6,6% Na _{0,9} Mo ₆ O ₁₇ , 5,7% Fe ₂ O ₃
600 °C	4 Tage	92% NaFe ₄ (MoO ₄) ₅ , 6% Fe ₂ O ₃ , 2% Na _{0,9} Mo ₆ O ₁₇
	nachträgliche HNO ₃ -Behandlung	91% NaFe ₄ (MoO ₄) ₅ , 6% Fe ₂ O ₃ , 3% Na _{0,9} Mo ₆ O ₁₇
600 °C	4 Tage, 2 Tage Abkühlung	83% NaFe ₄ (MoO ₄) ₅ , 12% α-NaFe ₂ (MoO ₄) ₃ , 5% MoO ₃
690 °C	4 Tage	84% NaFe ₄ (MoO ₄) ₅ , 2% Fe ₂ O ₃ , 5% α-NaFe ₂ (MoO ₄) ₃ , 9% α-FeMoO ₄
690 °C	4 Tage	88% NaFe ₄ (MoO ₄) ₅ , 3% α-NaFe ₂ (MoO ₄) ₃ , 3% Fe ₂ O ₃ , 7% α-FeMoO ₄
700 °C	2 Tage	93% NaFe ₄ (MoO ₄) ₅ , 7 % α-FeMoO ₄
705 °C	6 Tage	94% NaFe ₄ (MoO ₄) ₅ , 6% α-FeMoO ₄
730 °C	2 Tage	70% NaFe ₄ (MoO ₄) ₅ , 20% α-FeMoO ₄ 10% α-NaFe ₂ (MoO ₄) ₃

Tabelle 2.3: Phasenzusammensetzungen von einigen Synthesen mit NaFe₄(MoO₄)₅ -Einwaage bei verschiedenen Temperaturen, Haltezeiten und Abkühlung.

Als Fremdphasen treten in den Proben α-FeMoO₄, α-NaFe₂(MoO₄)₃, daneben α-Fe₂O₃ und Na_{0,9}Mo₆O₁₇ auf. Abbildung 2.5 zeigt das Diffraktogramm der 94% NaFe₄(MoO₄)₅-Probe. Als Hauptfremdphase konnte α-FeMoO₄ identifiziert werden. Andere Fremdphasenanteile mit Reflexintensitäten in Höhe von 1-2 % des stärksten Reflexes sind im Diffraktogramm erkennbar, aufgrund des geringen Anteils allerdings nicht identifizierbar.

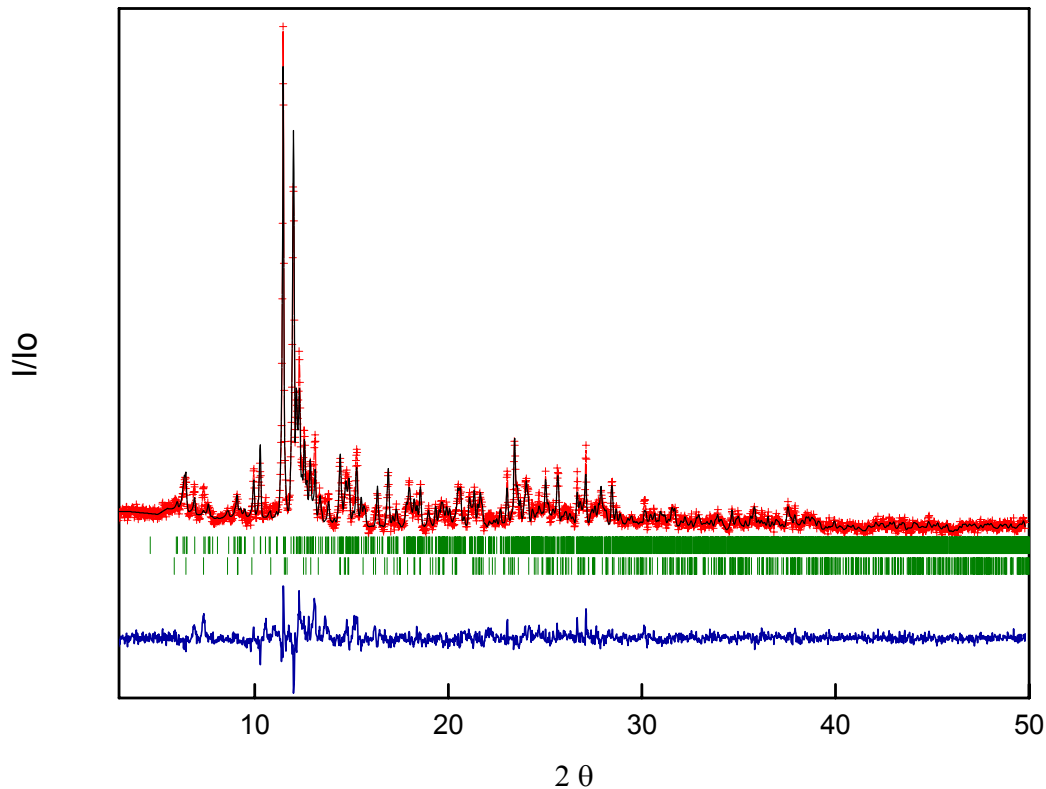


Abbildung 2.5: Gemessenes und nach der Rietveld-Methode berechnetes Diffraktogramm für NaFe₄(MoO₄)₅ unter Verwendung von Mo-K_{α1}-Strahlung. Die oberen Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen des NaFe₄(MoO₄)₅ (94%), die unteren Markierungen die des monoklinen α-FeMoO₄ (6%).

2.5 Na₃Fe₂(MoO₄)₃

Die Beobachtung von Na₃Fe₂(MoO₄)₃ erfolgte erstmals in einer Probe mit Na₄FeMo₃O₁₂ Ausgangsstöchiometrie bei einer Haltezeit von 2 Tagen bei 600 °C. Versuche, die Phase mit stöchiometrischer Einwaage unter Variation von Temperatur, Haltezeit und Abkühlraten möglichst einphasig zu erhalten, verliefen zunächst ohne Erfolg.

Mit einer Ausgangsstöchiometrie Na₄FeMo₃O₁₂ bei einem Temperaturbereich zwischen 580 °C und 610 °C konnte ein inhomogenes Produkt erhalten werden, mit klarer Trennung in einen weißen Rand, bestehend aus α-Na₂MoO₄ und einen rotbraunen Anteil mit 97-100 % Na₃Fe₂(MoO₄)₃ sowie 0-3 % Na₃Fe₂Mo₅O₁₆.

Temperatur	Haltezeit	Einwaage	Phasenzusammensetzung
580 °C	7 Tage	$\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	65% $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 35% $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$
580 °C	4 Tage	$\text{Na}_4\text{FeMo}_3\text{O}_{12}$	100% $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$
590 °C	4 Tage	$\text{Na}_4\text{FeMo}_3\text{O}_{12}$	100% $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$
600 °C	2 Tage	$\text{Na}_4\text{FeMo}_3\text{O}_{12}$	99% $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 1% $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$
600 °C	4 Tage	$\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	62% $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 38% $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$
610 °C	2 Tage/4 Tage auf 550 °C	$\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	67% $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 32% $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$, 2% Fe_3O_4
610 °C	4 Tage	$\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	58% $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 37% $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$, 5% Fe_3O_4
630 °C	4 Tage	$\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	70% $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 30% $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$
680 °C	2 Tage+2 Tage auf 590 °C	$\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	64% $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 31% $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$, 5% Fe_3O_4
800 °C	2 Tage	$\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	50% $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 30% $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$, 20% $\alpha\text{-FeMoO}_4$
900 °C	2 Tage	$\text{Na}_4\text{FeMo}_3\text{O}_{12}$	90% $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 10% $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$

Tabelle 2.4: Zusammensetzungen der kristallinen Bestandteile von Synthesen mit $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ oder $\text{Na}_4\text{FeMo}_3\text{O}_{12}$ Einwaage mit verschiedenen Temperaturen und Haltezeiten.

Die befriedigende Anpassung der gemessenen Daten aus der Röntgenpulverbeugung an das berechnete Diffraktogramm gelang mit einer Mischbesetzung der Na/Fe-Lagen. Eine solche Mischbesetzung wurde zwar in keinem der untersuchten Einkristalle beobachtet, ist allerdings, wie in Unterabschnitt 4.1 beschrieben, bei strukturell ähnlichen Verbindungen bekannt.

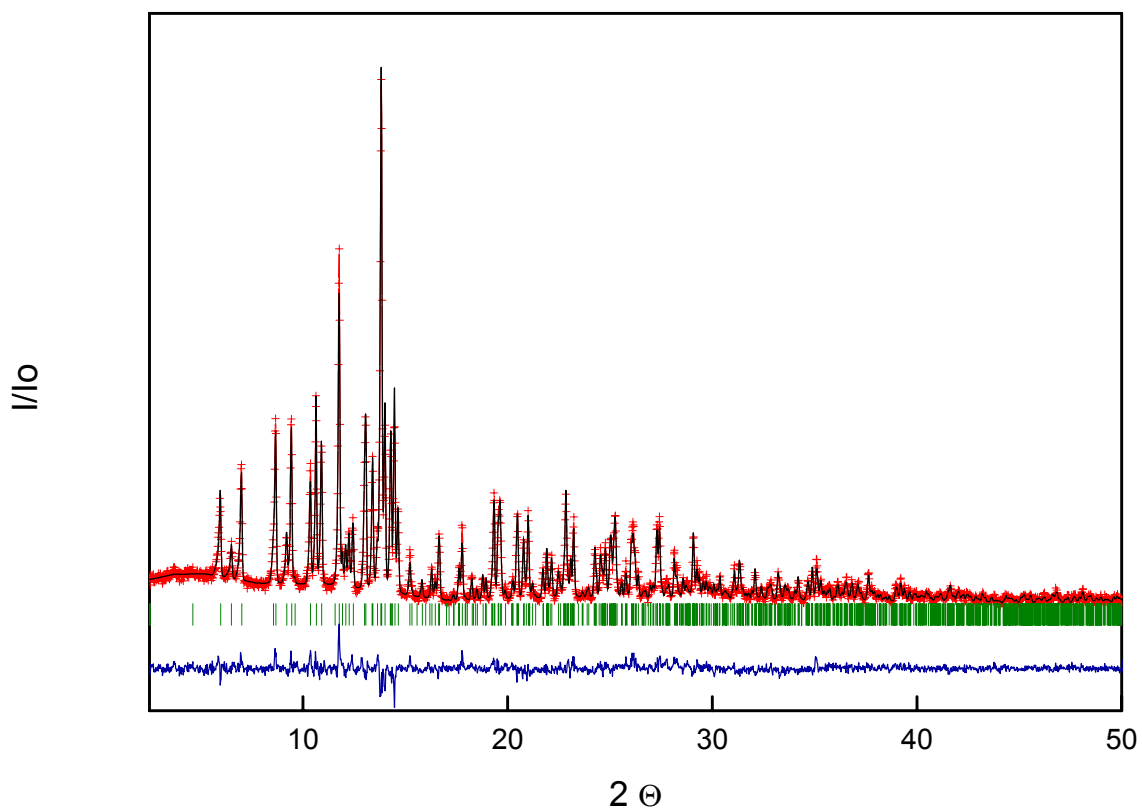


Abbildung 2.6: Gemessenes und nach der Rietveld-Methode berechnetes Diffraktogramm für Na₃Fe₂(MoO₄)₃ unter Verwendung von MoK_{α1}-Strahlung. Das Verhältnis Fe:Na auf der mischbesetzten Fe(1)-Lage beträgt 58:42.

2.6 $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$

Einkristalle der Verbindung $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ wurde erstmalig bei einer Synthese mit $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ Ausgangsstöchiometrie, nach 2 Tagen Tempervorgang bei 700 °C gefunden. Eine fast reine Probe resultierte aus dem zweiten Syntheseversuch bei einer stöchiometrischen Einwaage und einem 2 Tage dauernden Tempervorgang bei 700 °C. Ein Fremdphasenanteil von 1-2 % konnte anhand der Reflexintensitäten abgeschätzt, aufgrund des geringen Anteils allerdings nicht identifiziert werden. Der Erhalt einer einphasigen Probe gelang durch nachträgliche Entfernung des Fremdphasenanteils mit 70% HNO_3 .

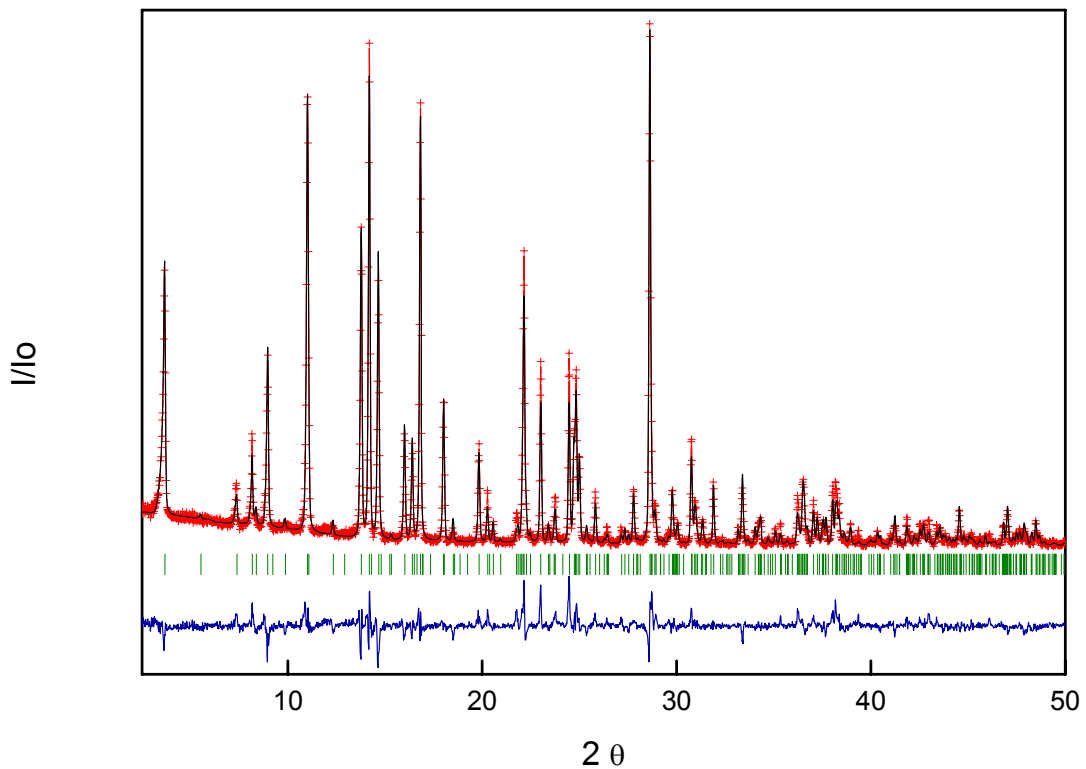


Abbildung 2.7: Gemessenes und nach der Rietveld-Methode berechnetes Diffraktogramm für $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ unter Verwendung von $\text{Mo-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Kapitel 3

Kristalline Phasen im System Na-Fe-Mo-O

In der Literatur fanden zu Beginn dieser Arbeit nur 2 kristalline Verbindungen des Na-Fe-Mo-O Systems Erwähnung: $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ (Klevtsova 1975), und $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Bruce und Miln, 1990). $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ wird durch $[\text{FeO}_6]$ -Oktaeder und $[\text{MoO}_4]$ -Tetraeder so aufgebaut, daß alle Oktaeder nur über Eckenverknüpfung mit Tetraedern verbunden sind und umgekehrt (Klevtsova 1975). Eine detaillierte Beschreibung erfolgt in Abschnitt 3.1.1. $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ wird als eine neue Phase beschrieben, die durch elektrochemische Einlagerung von Na-Ionen in $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ erhalten werden soll (Bruce und Miln 1990). Im Vergleich zum $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ wird nur von einer Erweiterung der Gitterkonstanten berichtet, über mögliche Na-Lagen wird jedoch keine Angabe gemacht.

Durch Einkristallstruktur-Untersuchungen konnten fünf Phasen im Na-Fe-Mo-O-System neu bestimmt werden. Davon ließen sich die Verbindungen $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ und $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ den Orthooxomolybdaten sowie $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ den Verbindungen mit Mo_3O_{13} -Clustereinheiten zuordnen.

Die Kristallstrukturen werden in den nächsten Unterabschnitten beschrieben.

Sie wurden anhand von Röntgeneinkristallstrukturuntersuchungen bestimmt.

Hierzu wurden in „ ω - und φ -scans“ auf dem Xcalibur System von Oxford Diffraction Beugungsbilder unter Verwendung eines CCD Detektors erfaßt. Die Absorptionskorrektur wurde numerisch durchgeführt, basierend auf der durch Angabe der Kristallflächen und ihres Abstands von einem Punkt innerhalb des Kristalls definierten Kristallform (Clark und Reid 1995). Die Details der Datensammlung und Strukturverfeinerung sind im Anhang in Tabellenform zusammengefaßt. Eine umfassende Abhandlung zur Technik der Einkristallstrukturanalyse findet sich beispielsweise in einer Monographie (Giacovazzo et al. 1992). Für die Strukturlösung und -verfeinerung wurden die Programm-Pakete SHELXL-93 (Sheldrick 1993) und SHELXS-86 (Sheldrick 1986), implementiert in X Step32 (X-STEP32, STOE & Cie GmbH Darmstadt, 2000) eingesetzt.

3.1 Na-Fe-Orthoosomolybdate

Als Na-Fe-Orthoosomolybdate werden die Verbindungen bezeichnet, in denen das Molybdän-Ion stets tetraedrisch koordiniert ist und sich alle Sauerstoffe genau einem $[\text{MoO}_4]$ -Tetraeder zuordnen lassen. Die $[\text{MoO}_4]$ -Tetraeder sind deshalb niemals über gemeinsame Sauerstoffe miteinander verbunden.

Die Orthomolybdate lassen sich durch die allgemeine Summenformel $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{MoO}_4)_z$ beschreiben und in dem in Abbildung 3.1 gezeigten Schema zusammenstellen. Dabei wird die Zusammensetzung bereits durch 2 der 3 Verhältnisse $x:y$, $y:z$ und $x:z$ eindeutig definiert. In dem Schema ist die Ausgangssituation zu Beginn der Untersuchungen dargestellt. Die von den Eckpunkten ausgehenden Linien markieren bestimmte Verhältnisse Natrium zu Eisen ($x:y$), $[\text{MoO}_4]$ zu Natrium ($z:x$) bzw. Eisen zu $[\text{MoO}_4]$ ($y:z$). Die zusätzlichen farbigen Linien kennzeichnen spezielle formale Oxidationsstufen m und n von Fe^{m+} und Mo^{n+} . Erwartet werden deshalb nur quarternäre Verbindungen innerhalb des durch die Grenzlinien für $m = 2$, $n = 4$ und $m = 3$, $n = 6$ begrenzten Bereichs.

Die ternären Phasen α -, β -, γ - und δ - Na_2MoO_4 (Bramnik und Ehrenberg 2004, Lindqvist 1950) passen ebenso in dieses Schema wie die ternären Endglieder β - FeMoO_4 (Sleight et al. 1968), Fe_2MoO_4 (Abe et al. 1972) und $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Chen 1979). In α - FeMoO_4 und FeMoO_4 -II sind die Molybdän-Ionen hingegen oktaedrisch koordiniert, so daß diese Verbindungen in diesem Schema nicht erfaßt werden. Als einzige quarternäre Phase in diesem Schema war zu Beginn dieser Arbeit $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ (Klevtsova 1975) bekannt.

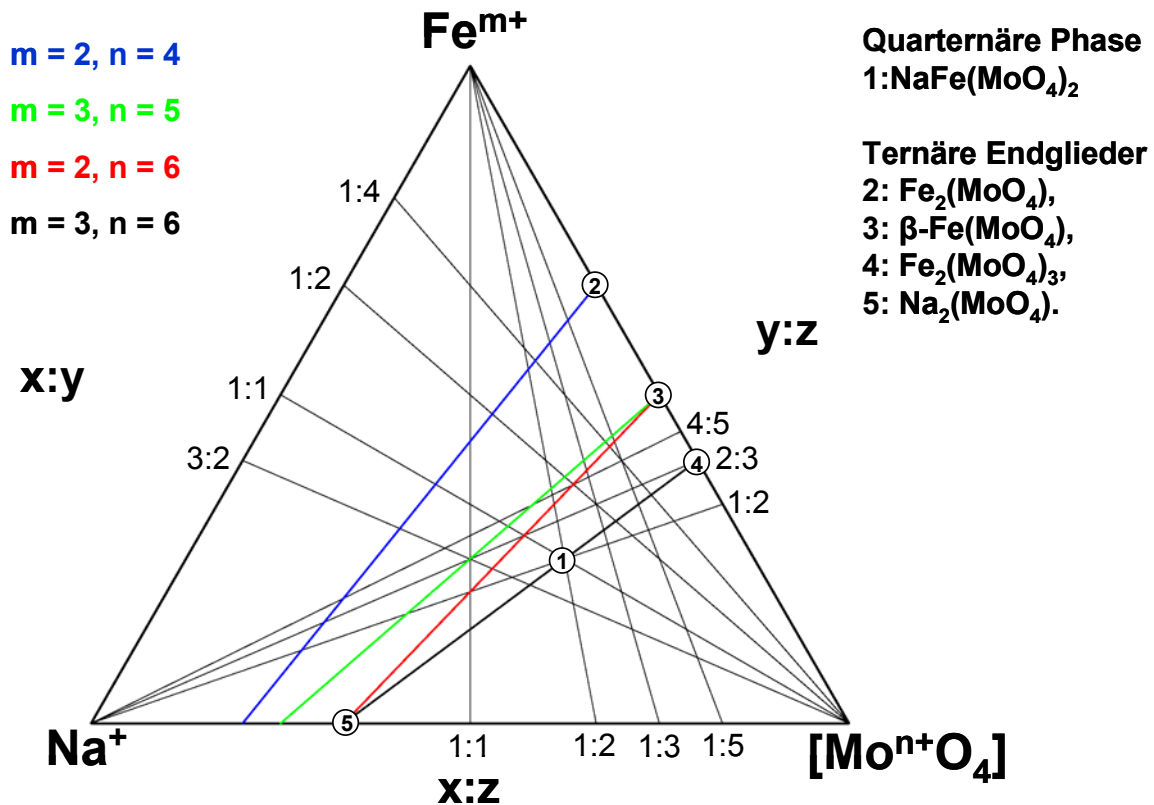


Abbildung 3.1: Schema stabiler Phasen $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{MoO}_4)_z$, Stand zu Beginn der Untersuchungen.

Die gefundenen Orthooxomolybdat-Strukturen weisen gewisse Ähnlichkeiten auf: Die strukturbildenden Einheiten können zu konstituierenden Schichten zusammengefaßt werden. Hierbei handelt es sich nicht um „Schichten“ von „Schichtstrukturen“ im engeren Sinne, sondern um zweidimensionale „Ausschnitte“ aus der Struktur, die eine anschauliche und vergleichende Beschreibung der Tetraeder- und Oktaedernetzwerke im Na-Fe-Mo-O System ermöglichen.

Die Fe-Ionen sind in den Natrium-Eisen-Orthooxomolybdaten oktaedrisch koordiniert und bilden im Gegensatz zu den voneinander separierten $[\text{MoO}_4]$ -Tetraedern über Kantenverknüpfung auch Dimere oder sogar Trimere aus.

Im folgenden Abschnitt werden die Strukturen der einzelnen Na-Fe-Orthooxomolybdate nacheinander beschrieben, zunächst das bereits bekannte $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$, danach $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Es folgen $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ und $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$. Die Beschreibung der beobachteten Typen erfolgt unter dem Aspekt der Verknüpfungen zwischen Oktaedern und Tetraedern und im Hinblick auf einen Vergleich mit verwandten Strukturen.

3.1.1 NaFe(MoO₄)₂

Die von Klevtsova 1975 beschriebene Struktur des NaFe(MoO₄)₂ wurde in eigenen Untersuchungen an grünen Einkristallen bestätigt. Es ergaben sich die in Tabelle 3.1 zusammengestellten Gitterparameter. Zum Vergleich sind die Angaben von Klevtsova in der unteren Zeile mit aufgeführt.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]	Referenz
9.870(3)	5.311(2)	13.546(4)	90.42(2)	710.1(4)	Eigene Arbeit
9.87	5.31	13.57	90.4	711.2	Klevtsova 1975

Tabelle 3.1: Zellmetrik von NaFe(MoO₄)₂ bei Zimmertemperatur, Raumgruppe C 2/c (Z=4).

Die Verbindung NaFe(MoO₄)₂ läßt sich, wie in Abbildung 3.2 dargestellt, durch einen Schichtaufbau in Richtung [001] beschreiben, in dem die Schichten durch Na-Ionen voneinander getrennt sind.

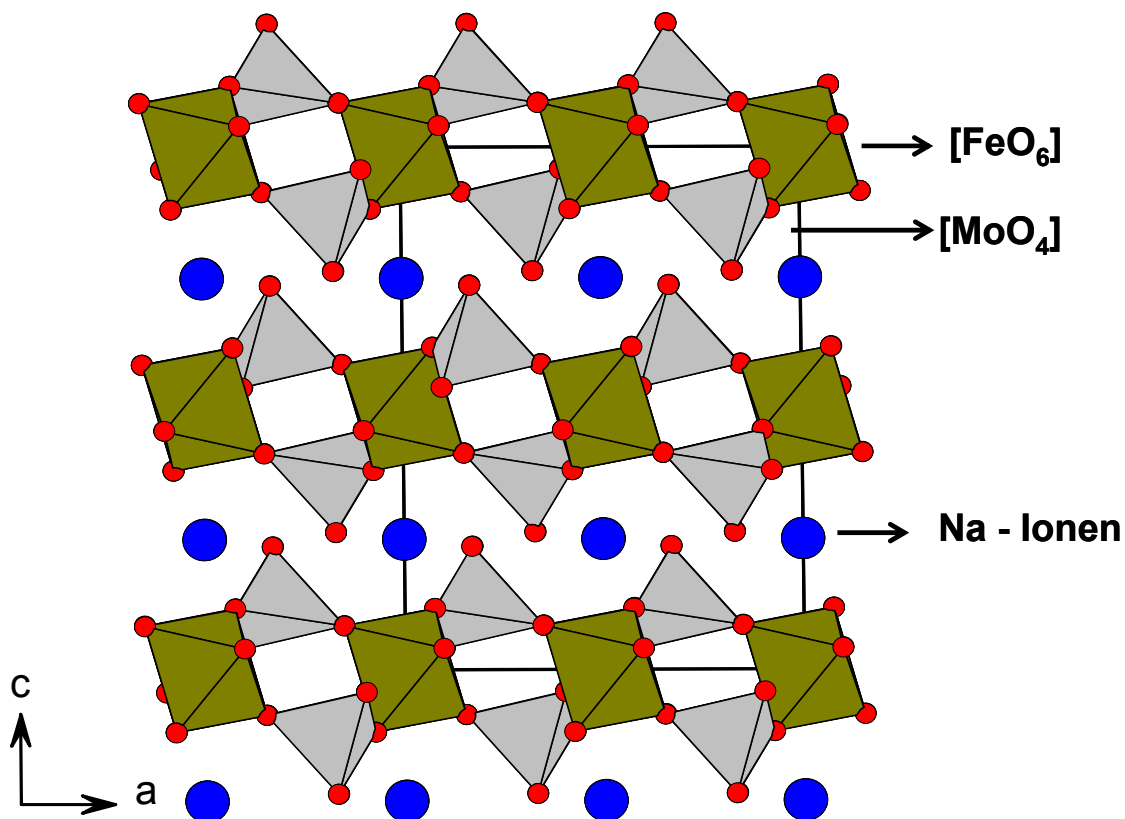


Abbildung 3.2: Kristallstruktur von NaFe(MoO₄)₂.

In der Verbindung NaFe(MoO₄)₂ existiert nur ein einziger Schicht-Typ (siehe Abbildung 3.3). Dieser Schicht-Typ wird durch [FeO₆]-Oktaeder und [MoO₄]-Tetraeder dergestalt aufgebaut, daß alle [FeO₆]-Oktaeder nur über Eckenverknüpfung mit [MoO₄]-Tetraedern verbunden sind. Die Eckenverknüpfung erfolgt über 3 O-Atome der [MoO₄]-Tetraeder. Das vierte O-

Atom ragt abwechselnd nach oben und unten aus der Schicht heraus in Richtung der nächsten Na-Lage.

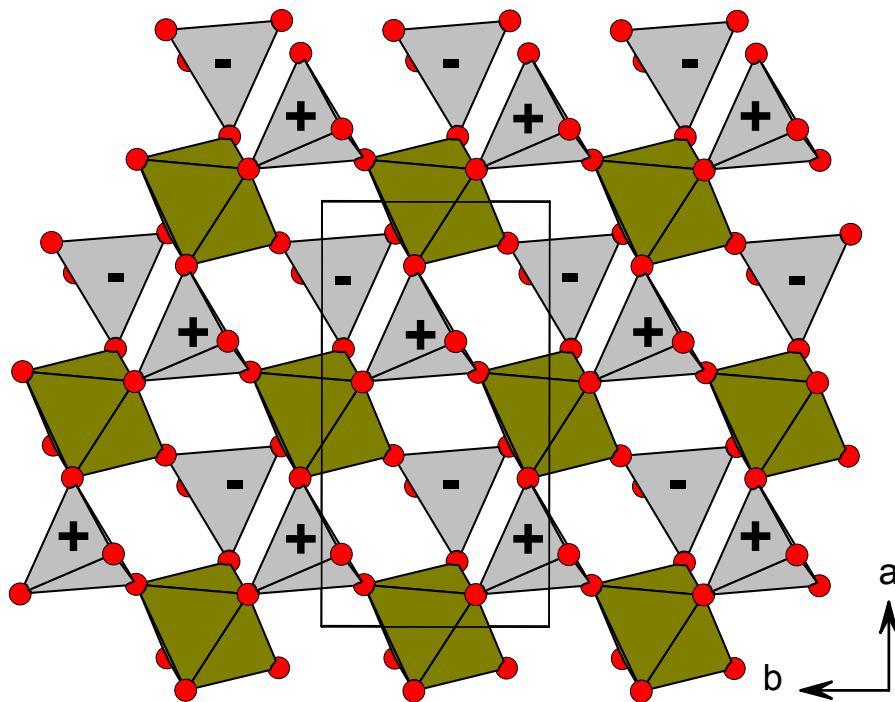


Abbildung 3.3: Schicht in der Kristallstruktur von $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ in der ab -Ebene. + bzw. - kennzeichnet die Ausrichtung der Tetraederspitze nach oben bzw. nach unten.

3.1.2 $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Die aus der Strukturverfeinerung an plättchenförmigen, schwarzen Einkristallen erhaltenen Gitterparameter des $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ sind in Tabelle 3.2 zu ersehen.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]
6.9253(4)	6.9513(4)	11.0600(9)	80.205(6)	83.679(6)	80.818(5)	516.06(6)

Tabelle 3.2: Zellmetrik von $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ bei Zimmertemperatur, Raumgruppe P-1 (Z=2) .

Die Struktur von $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Die Verbindung der einzelnen Koordinationspolyeder erscheint relativ komplex. Die Struktur wird durch zwei Schicht-Typen A und B parallel zur ab -Ebene aufgebaut und durch die inversionssymmetrisch erzeugte Schicht B' vervollständigt. Diese „Schicht-Typen“ sind miteinander durch gemeinsame Sauerstoffatome eckenverknüpft.

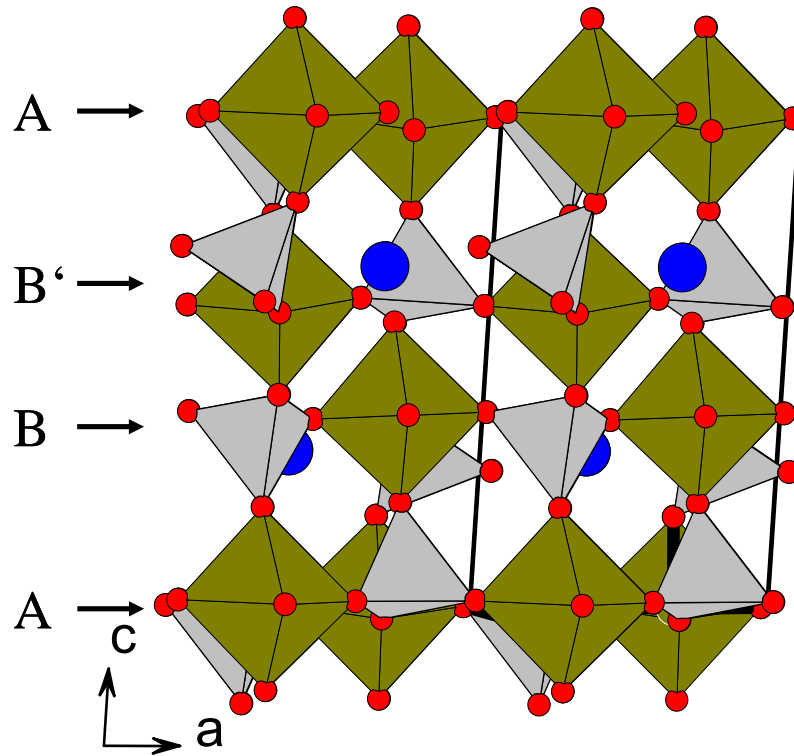


Abbildung 3.4: Kristallstruktur von $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ mit Blickrichtung entlang $[010]$.

Die Schichtfolge entlang der c-Achse lautet A-B-B'-A-B-B'-A. Die zentrosymmetrischen Schicht-Typen $A' = A$ bestehen aus kantenverknüpften $[\text{FeO}_6]$ -Oktaederdimeren, die über eckenverknüpfte $[\text{MoO}_4]$ -Tetraeder miteinander verbunden sind, siehe Abbildung 3.5. Alle Fe-Fe Abstandsvektoren der Oktaederpaare verlaufen zueinander parallel. Darüber hinaus verlaufen die Abstandsvektoren auch parallel zu einer Fläche der verknüpfenden $[\text{MoO}_4]$ -Tetraeder. Das vierte Sauerstoffatom der $[\text{MoO}_4]$ -Tetraeder weist aus der Schicht heraus entlang $[1 -1 0]$, in alternierender Abfolge nach oben und nach unten.

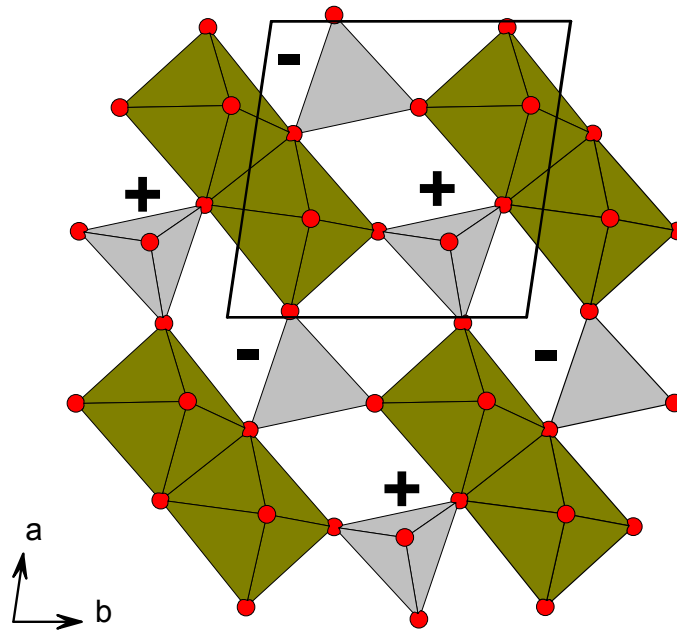


Abbildung 3.5: Aufbauender Schicht-Typ A in $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$. + bzw. - kennzeichnet die Ausrichtung der Tetraederspitze nach oben bzw. nach unten.

Der zweite Schicht-Typ B enthält 8-er Ringe aus wechselweise kantenverknüpften $[\text{MoO}_4]$ -Tetraedern und $[\text{FeO}_6]$ -Oktaedern, siehe Abbildung 3.6. Die Na-Ionen befinden sich in der Mitte dieser Ringe. Die Tetraederspitzen zeigen alle in eine Richtung, bei B' in die entgegengesetzte.

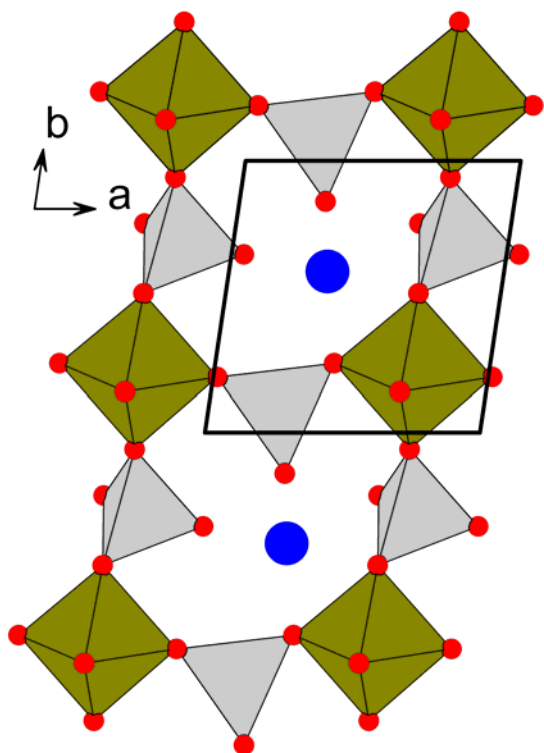


Abbildung 3.6: Aufbauender Schicht -Typ B des $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

3.1.3 β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Im Syntheseansatz zum $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ konnten neben α - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ vereinzelte schwarze Kristalle einer zweiten Modifikation β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, wiederum in Plättchenform, beobachtet werden. Gitterkonstanten und Raumgruppe von β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]
6.834(1)	6.893(1)	11.667(3)	76.23(2)	75.78(2)	87.76(2)	517.33(17)

Tabelle 3.3: Zellmetrik von β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, Raumgruppe P-1 (Z=2).

Aus den Ergebnissen der Einkristallstrukturuntersuchungen resultiert entlang [001] ein Aufbau aus der bereits von α - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ bekannten Typ B Schicht (siehe Abbildung 3.6) und einem weiteren Schicht-Typ D sowie der inversionssymmetrisch erzeugten Schichten, siehe Abbildung 3.7. Die Verknüpfung der Schicht-Typen erfolgt über gemeinsame, eckenverknüpfende Sauerstoffatome.

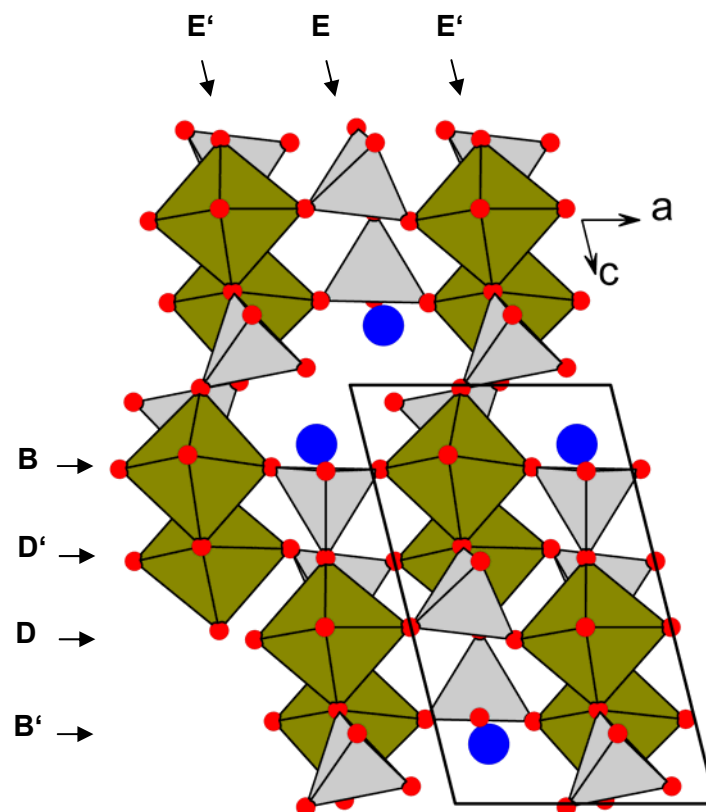


Abbildung 3.7: Kristallstruktur von β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Der Schicht-Typ D verläuft ebenfalls parallel zur *ab*-Ebene (Abbildung 3.7) und wird auch aus 8-er Ringen, bestehend aus abwechselnd kantenverknüpften $[\text{MoO}_4]$ -Tetraedern und $[\text{FeO}_6]$ -Oktaedern aufgebaut, siehe Abbildung 3.8. Allerdings fehlt im Gegensatz zum Schicht-Typ B das Na-Ion in der Ringmitte.

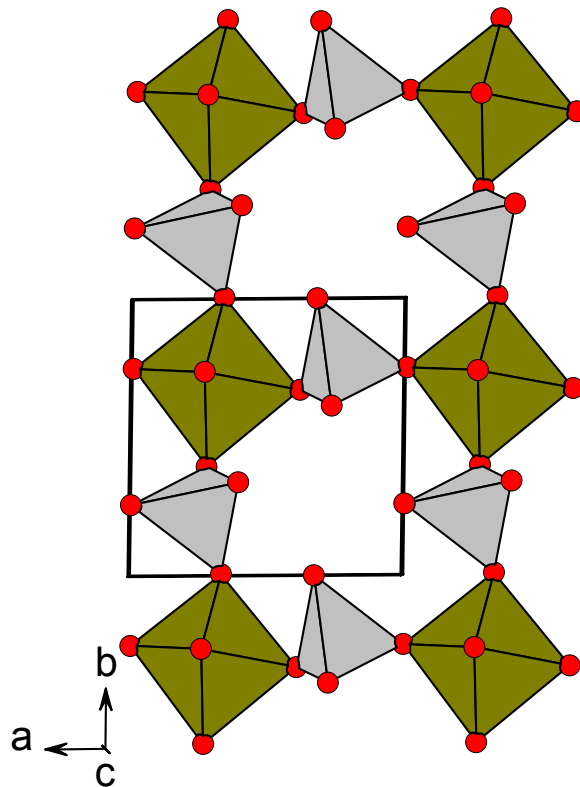


Abbildung 3.8: Aufbauender Schicht-Typ D des $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Einer alternativen Strukturbeschreibung liegt nur ein aufbauender Schicht-Typ E zugrunde. Diese Schicht verläuft parallel zur *bc*-Ebene, siehe Abbildung 3.7 und Abbildung 3.9.

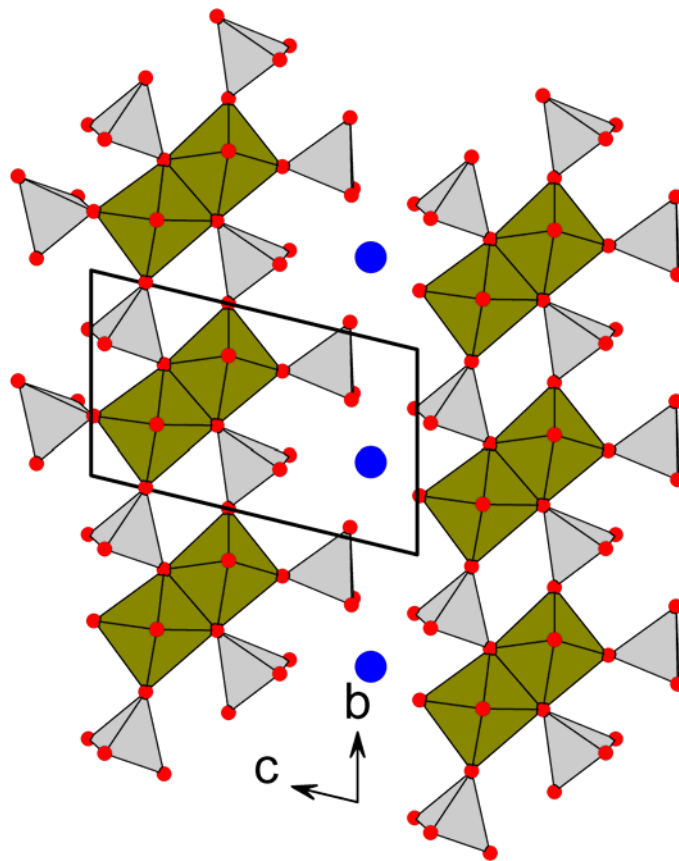


Abbildung 3.9: Aufbauender Schicht-Typ E in $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Auch im-Typ E wird über $[\text{MoO}_4]$ -Tetraeder eine Verbindung zwischen kantenverknüpften $[\text{FeO}_6]$ -Oktaederpaaren mit parallel verlaufenden Fe-Fe-Vektoren hergestellt. Im Unterschied zu den bisherigen Strukturen werden die Ketten der Oktaederdimere entlang der b-Achse von weiteren Ketten entlang der c-Achse durch Na-Ionen getrennt. Die Kristallstruktur ergibt sich aus der Stapelung von Schichten des Typs E sowie des inversionssymmetrisch erzeugten Schicht-Typs E' entlang $[100]$, siehe Abbildung 3.7.

3.1.4 $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$

Die Gitterparameter von $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$, gemessen an einem prismenförmigen, schwarzen Einkristall, befinden sich in Tabelle 3.4.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]
6.9337(3)	7.0196(4)	17.8033(8)	87.468(4)	87.615(4)	79.090(4)	628.06(12)

Tabelle 3.4: Zellmetrik von $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$, Raumgruppe P-1 (Z=2).

Die Kristallstruktur von $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ ähnelt stark der $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Struktur. Der Schichtaufbau besteht aus den von $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ bekannten Schicht-Typen A und B ergänzt allerdings durch einen weiteren aufbauenden Schicht-Typ C. Die Schichtfolge in der Einheitszelle entlang [001] lautet C-B'-A-B-C' (siehe Abbildung 3.10).

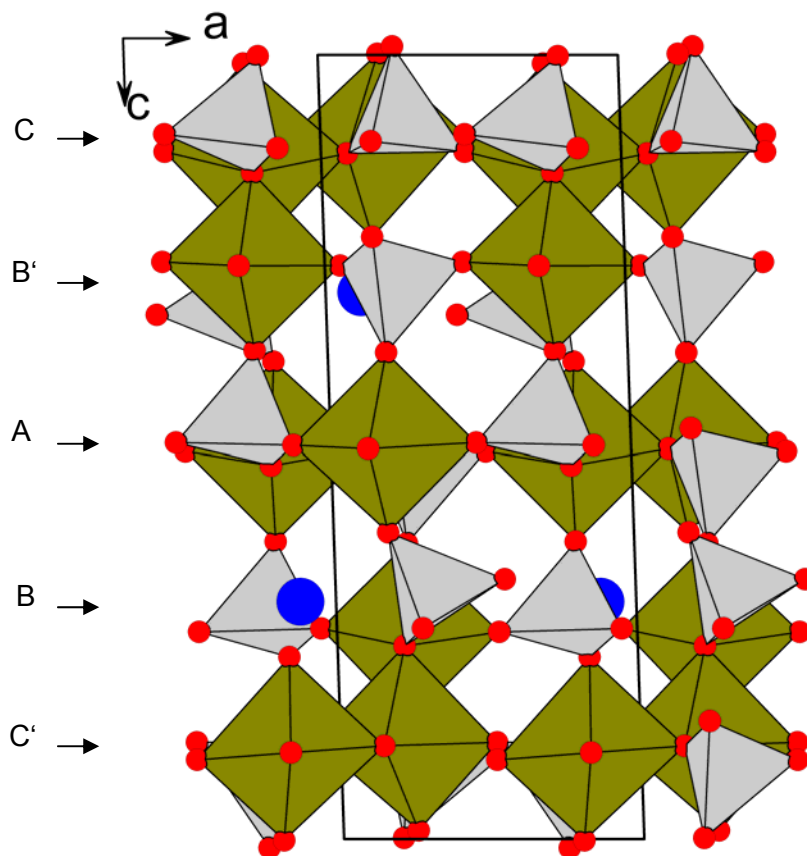


Abbildung 3.10: Kristallstruktur von $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$.

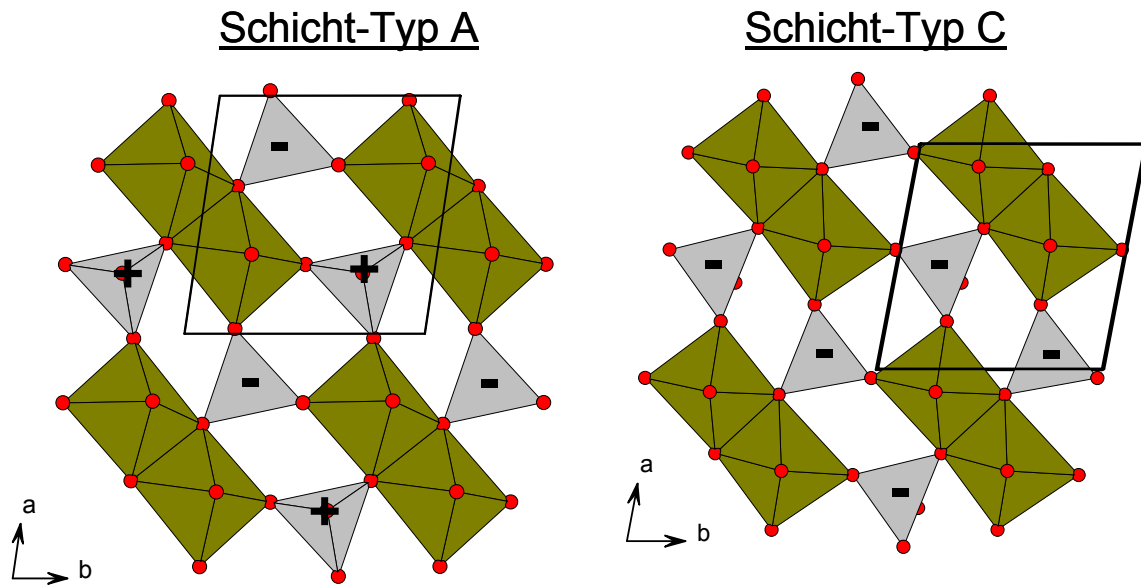


Abbildung 3.11: Gegenüberstellung der aufbauenden Schicht-Typen A und C.

Der Hauptunterschied zwischen den Schicht-Typen C und A liegt im Fehlen der Inversionssymmetrie, welche sich in der Orientierung der $[\text{MoO}_4]$ -Tetraeder widerspiegelt: Im zentrosymmetrischen Schicht-Typ A zeigen die Tetraederspitzen in Richtung der c -Achse abwechselnd nach oben und nach unten. Im Gegensatz dazu weisen alle Tetraederspitzen in Schicht-Typ C nach unten beziehungsweise in Schicht-Typ C' nach oben. Im Vergleich zu den entsprechenden Schichten des $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Abbildung 3.4) ist in den verwendeten Aufstellungen der Ursprung beim $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ um $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ verschoben.

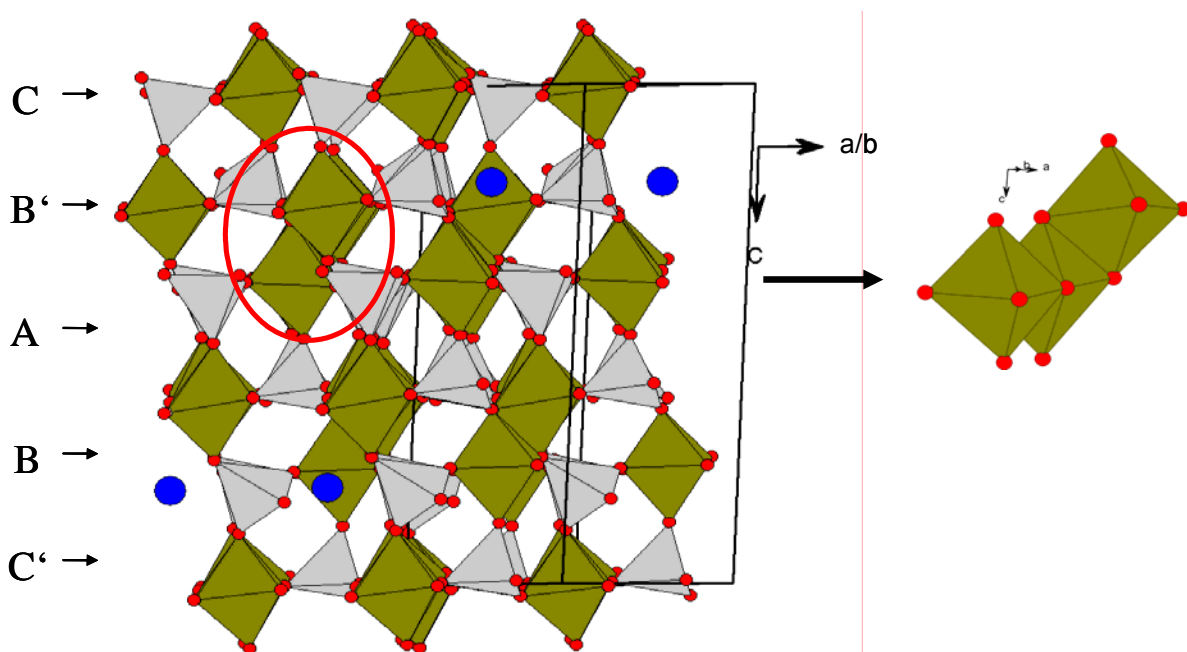


Abbildung 3.12: $[\text{FeO}_6]$ -Oktaeder-Trimere.

Eine Besonderheit der $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ -Struktur liegt in der Bildung von kantenverknüpften $[\text{FeO}_6]$ -Oktaeder-Trimeren. Die Trimerenverknüpfung erfolgt über die aufbauenden Schicht-Typen A und B bzw. B'. Die Schicht-Typen B und C sind über gemeinsame Sauerstoffatome eckenverknüpft.

3.1.5 $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Im Gegensatz zu den anderen schwarzen oder grünen Na-Fe-Orthomolybdat-Kristallen weisen die $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Kristalle eine orangefarbene Farbe auf. Die Parameter der Einheitszelle sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]
12.646(3)	13.685(3)	7.206(2)	90	112.56(3)	90	1151.6(5)

Tabelle 3.5: Zellmetrik von $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, Raumgruppe C2/c (Z=4).

Die Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ lässt sich durch zwei neue aufbauende Schicht-Typen, Schicht-Typ F und Schicht-Typ G sowie den durch die Inversionssymmetrie erzeugten Schichten F' beschreiben. Die Folge G-F-G-F'-G-F-G-F'-G in Richtung der a-Achse führt zum Schichtaufbau des $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

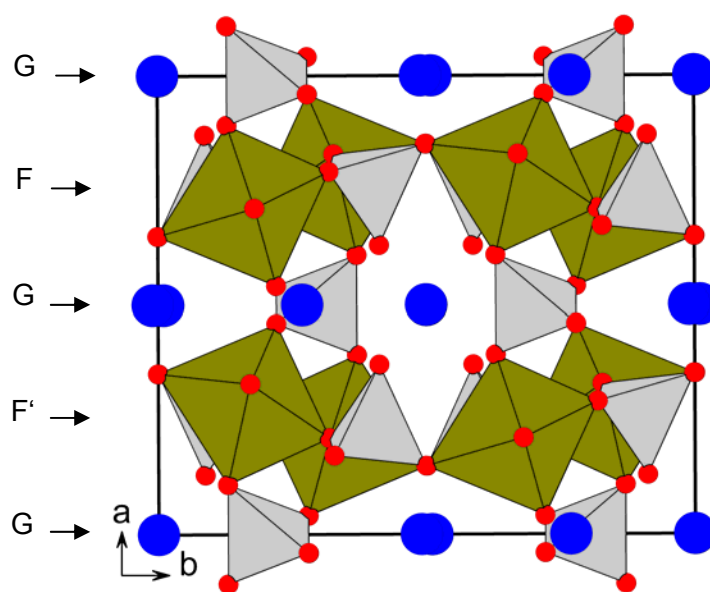


Abbildung 3.13: Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Die Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ enthält wie die bereits in den Abschnitten 2.1.2 und 2.1.3. beschriebenen Polymorphe des $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Abbildung 3.2) Schichten aus Kantenverknüpften $[\text{FeO}_6]$ -Oktaedern, die durch $[\text{MoO}_4]$ -Tetraeder miteinander verbunden sind (Abbildung 3.14).

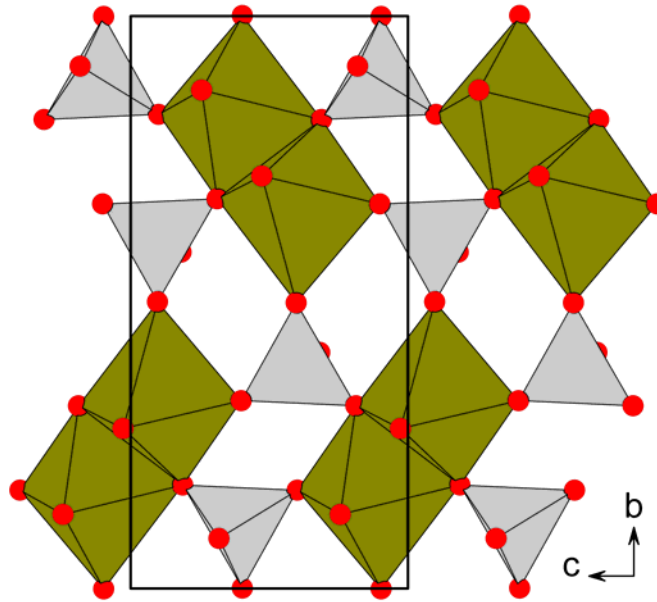


Abbildung 3.14: Schicht-Typ F in $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Allerdings verlaufen hier die Fe-Fe-Vektoren nur entlang der c-Achse parallel zueinander. In Richtung der b-Achse ist ein Zickzack-Verlauf zu beobachten. Zwischen den Schichten Typ F befinden sich je eine Schicht Typ G beziehungsweise Typ G'. Die Schichten bestehen aus Na-Ionen und $[\text{MoO}_4]$ -Tetraedern (Abbildung 3.15). Die Na-Ionen füllen einen Teil der Kanäle entlang der c-Achse.

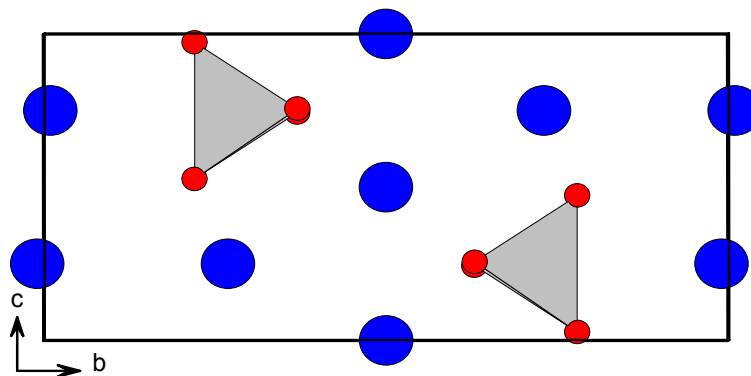


Abbildung 3.15: Schicht-Typ G in $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

3.1.6 Schema stabiler Phasen $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{MoO}_4)_z$ und Koordinationsgeometrie

In diesem Unterabschnitt erfolgt eine zusammenfassende Betrachtung der strukturellen Aspekte. Insbesondere wird auf die Bindungslängen und die Na-Koordinationspolyeder eingegangen. Das eingangs in diesem Abschnitt dargestellte Schema stabiler Phasen im Na-Fe-Mo-O System erfährt durch die neu gefundenen Phasen die in Abbildung 3.16 gezeigte Erweiterung um die braun eingekreisten Punkte.

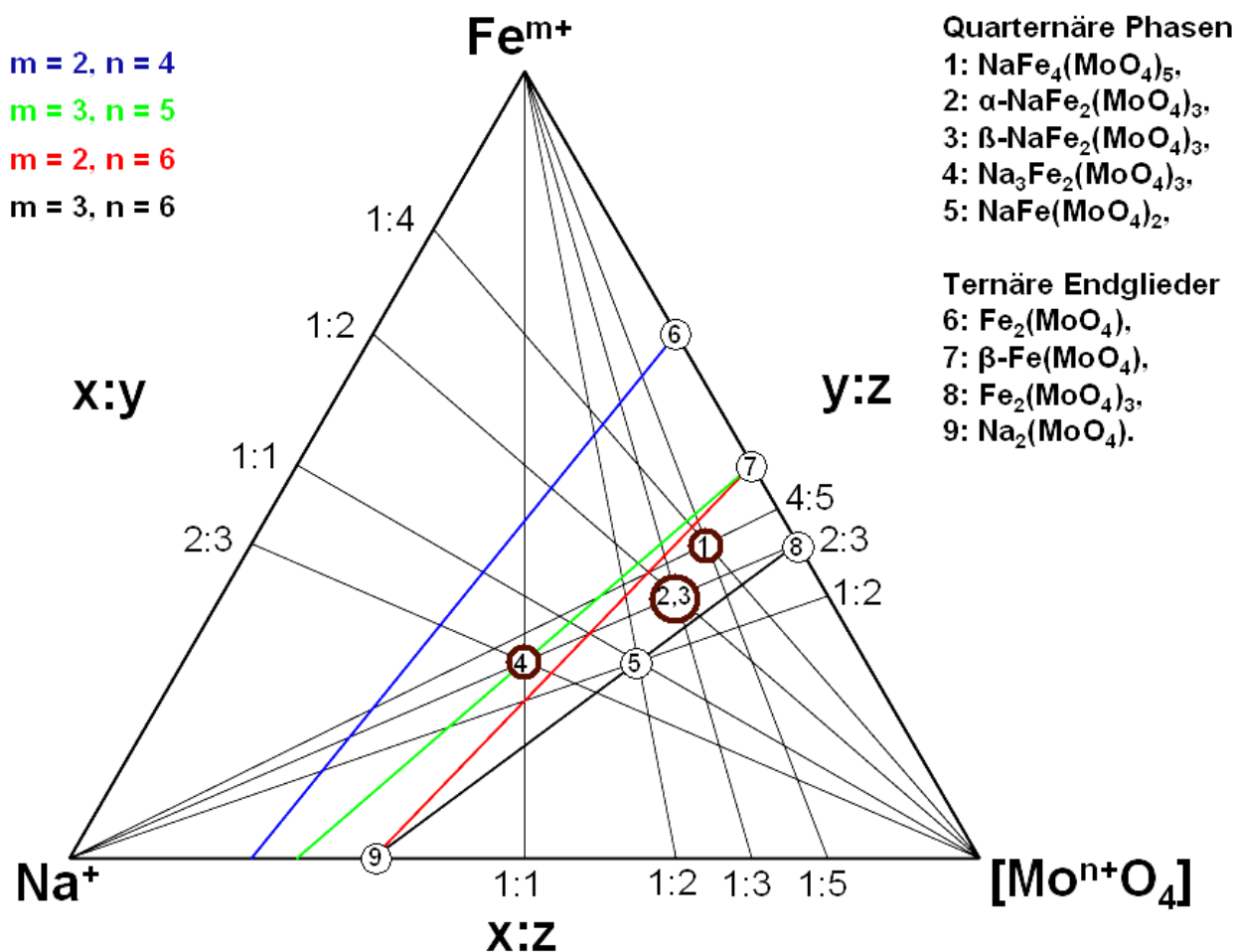


Abbildung 3.16: Schema stabiler Phasen $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{MoO}_4)_z$. Die neu charakterisierten Phasen sind braun gekennzeichnet. $\beta\text{-FeMoO}_4$ und $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ sind bei Zimmertemperatur allerdings nur metastabil.

Obleich der Bereich zwischen der blauen Grenzlinie (Oxidationsstufen Fe^{2+} und Mo^{4+}) und der schwarzen Grenzlinie (Oxidationsstufen Fe^{3+} und Mo^{6+}) recht eng ist, erlauben die unterschiedlichen formalen Oxidationsstufen des Fe und Mo viele Orthomolybdate in unterschiedlicher Stöchiometrie.

Die Tatsache, daß von den quarternären Phasen weder $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ noch die beiden Modifikationen des $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ auf einer der farbigen Linien liegen, zeigt deutlich, daß es sich bei den Oxidationsstufen um ein rein formales Konzept handelt und fraktal oder gemischt-valente Systeme ebenso vorliegen können.

Im $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ entspricht der durchschnittliche Fe-O Bindungsabstand von 1.99 Å einer formalen Oxidationsstufe von +3 für Fe und liegt zwischen den von Shannon und Prewitt (1969) angegebenen Werten für den „Low-Spin“ und den „High-Spin“ Zustand. Der durchschnittliche Mo-O Bindungsabstand von 1.77 Å entspricht +6 im Mo (Klevtsova 1975). In $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ spricht die durchschnittliche Bindungslänge $\langle \text{Fe-O} \rangle$ von 2.23 Å für eine formale Oxidationsstufe von +2 im „High-Spin“ Zustand. In den Modifikationen des $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ und in der Verbindung $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ liegen die durchschnittlichen Fe-O-Bindungsabstände zwischen 2.02 – 2.11 Å, die durchschnittlichen Mo-O-Bindungsabständen zwischen 1.76-1.77 Å.

Phase	Fe-Lage	$\langle d(\text{Fe-O}) \rangle$ [Å]
$\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$	Fe(1)	1.99
$\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	Fe(1)	2.08
	Fe(2)	2.02
$\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	Fe(1)	2.06
	Fe(2)	2.05
$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	Fe(1)	2.23
$\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	Fe(1)	2.04
	Fe(2)	2.08
	Fe(3)	2.09
	Fe(4)	2.11
$\text{Fe}^{2+}(\text{low spin})$ ¹		2.02
$\text{Fe}^{2+}(\text{high spin})$ ¹		2.19
$\text{Fe}^{3+}(\text{low spin})$ ¹		1.95
$\text{Fe}^{3+}(\text{high spin})$ ¹		2.05

Tabelle 3.6: Durchschnittliche Bindungslängen innerhalb der ausgewiesenen $[\text{FeO}_6]$ -Oktaeder.
¹ Vergleichende Angabe der Bindungslängen nach Shannon und Prewitt 1969, berechnet für $\text{O}^{2-} = 1.4$ Å.

Phase	Mo-Lage	$\langle d(\text{Mo-O}) \rangle$ [Å]
$\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$	Mo(1)	1.77
$\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	Mo(1)	1.76
	Mo(2)	1.77
	Mo(3)	1.77
$\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	Mo(1)	1.76
	Mo(2)	1.76
	Mo(3)	1.76
$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	Mo(1)	1.75
	Mo(2)	1.76
$\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	Mo(1)	1.76
	Mo(2)	1.76
	Mo(3)	1.76
	Mo(4)	1.77
	Mo(5)	1.77
	$\text{Mo}^{5+}(\text{KZ}=4)$ ¹	1.84
	$\text{Mo}^{6+}(\text{KZ}=4)$ ¹	1.79

Tabelle 3.7: Durchschnittliche Bindungslängen innerhalb der $[\text{MoO}_4]$ -Tetraeder.
¹ Vergleichende Angabe der Bindungslängen nach Shannon und Prewitt 1969.

Die Na-Koordination der Verbindungen wurde unter Berücksichtigung der Na-O-Bindungslängen und der Plausibilität der resultierenden Polyedergeometrie abgeleitet (Tabelle 3.8). Im Gegensatz zu Eisen und Molybdän zeichnet sich Natrium durch eine reichhaltige Variation der Polyeder aus. Eine fünffache Koordination wurde für α - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ abgeleitet. Im $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ liegen die Na-Ionen in einer sechsfachen, im β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ in einer achtfachen Na-O-Koordination ähnlich einem doppelt gekapptem trigonalem Prisma vor. $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ enthält drei unterschiedliche Na-Lagen mit zwei $[\text{NaO}_6]$ -Polyeder, welche verzerrte Oktaeder bilden, und einer quadratisch-planar koordinierten Na-Position. In $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ wird eine fünffache Na-O Koordination beobachtet.

Phase	Na-Lage	$\langle d(\text{Na-O}) \rangle$ [Å]	Koordinationszahl
$\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$	Na(1)	2.51	6
α - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	Na(1)	2.55	5
β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	Na(1)	2.66	8
$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	Na(1)	2.54	4
	Na(2)	2.60	6
	Na(3)	2.42	6
$\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	Na(1)	2.47	5

Tabelle 3.8: Durchschnittliche Na-O-Bindungslängen sowie die Na-Koordinationszahl innerhalb der Na-O-Polyeder, ermittelt anhand der Radien nach Shannon und Prewitt 1969 sowie der resultierenden Polyedergeometrie.

Aufgrund der sehr unterschiedlichen Umgebung in allen Orthomolybdaten können die Na-Ionen überwiegend als nicht strukturdominierende Abstandshalter zwischen verbundenen $[\text{FeO}_6]$ -Oktaedern und $[\text{MoO}_4]$ -Tetraedern betrachtet werden, so daß in Abhängigkeit des Na-Gehalts verschiedene Verknüpfungsschemata resultieren. Ein Vergleich der Natrium-Eisen-Orthomolybdate hinsichtlich Struktur verdeutlicht dies: Alle vier neu etablierten Orthomolybdatstrukturen stellen dreidimensionale Netzwerke von Oktaedern und Tetraedern dar; ebenso die Verbindung $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Hingegen trennen in der „Na-reichen“ Verbindung $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ Na-Ionen Schichten von Oktaedern und Tetraedern voneinander.

3.2 $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$

Die Verbindung $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ ist im Na-Fe-Mo-O-System ein Beispiel für eine von den Na-Fe-Orthoxomolybdaten abweichenden Kristallaufbau. Die plättchenförmigen $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ -Einkristalle weisen eine schwarze Farbe auf. Aus der Indizierung der Einkristallreflexe resultiert eine primitive trigonale oder hexagonale Zelle, wobei die Strukturlösung in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}m1$ gelang.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]
5.7366(6)	5.7366(6)	22.038(3)	90.0	90.0	120.0	628.06(12)

Tabelle 3.9: Zellmetrik von $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$, Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Z=2).

In Abbildung 3.17 ist die Projektion der Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ mit Blickrichtung entlang [100] dargestellt.

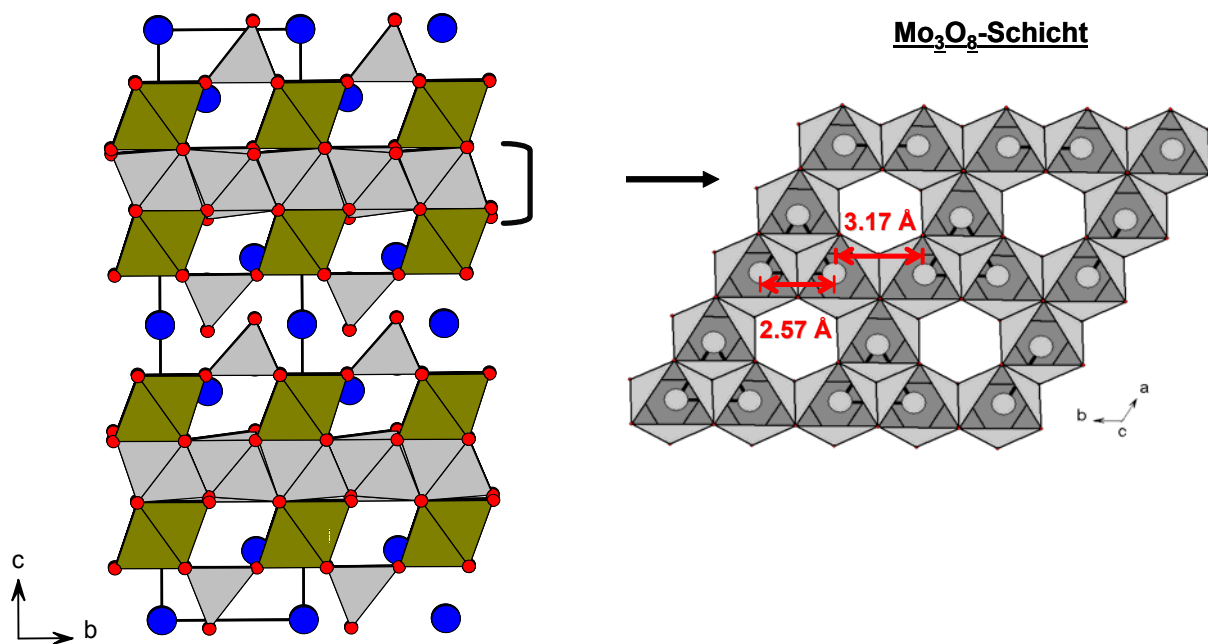


Abbildung 3.17: Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ mit Blick auf die bc-Ebene und Mo_3O_8 -Schicht in der ab-Ebene.

Die $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ -Struktur ist aus Schichten von Mo_3O_{13} -Clustern aus jeweils 3 kantenverknüpften $[\text{MoO}_6]$ -Oktaedern aufgebaut. Die Metallatome in den Mo_3O_{13} -Clustereinheiten werden durch einfache Metall-Metall-Bindungen zusammengehalten. Die Mo_3O_{13} -Einheiten sind über Kantenverknüpfung miteinander verbunden und bilden eine Schicht in der ab-Ebene mit Mo_3O_8 -Stöchiometrie.

Die Trennung dieser Clusterschichten voneinander erfolgt durch $[\text{FeO}_6]$ -Oktaeder und $[\text{MoO}_4]$ -Tetraeder. Die Trennung der Mo_3O_8 -Schichten lässt sich auch als Trennung durch 3

dicht gepackte Schichten von Sauerstoffatomen, teilweise durch Na-Atome ersetzt, beschreiben. In jeder zweiten Oktaederlücke entlang der a und b –Achsen von der Schicht, die am nächsten zur Mo_3O_8 -Schicht liegt, befinden sich Fe-Ionen. In diesen Schichten sind daher insgesamt ein Viertel aller Oktaederlücken durch Fe-Ionen besetzt. Molybdän-Ionen besetzen die Tetraederlücken in der nächsten Sauerstoffschicht nach dem gleichen Schema.

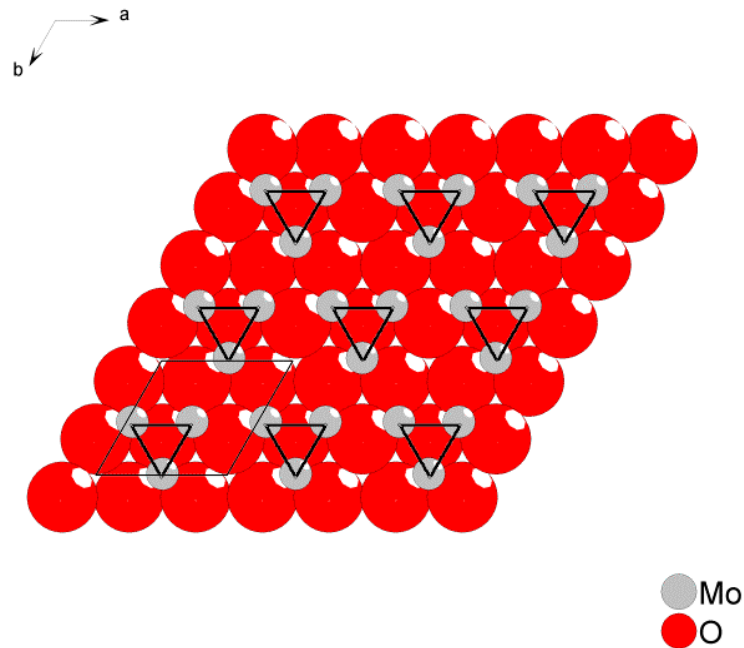


Abbildung 3.18: Mo-Atome innerhalb der Mo_3O_8 -Schichten.

In Abbildung 3.18 ist schematisch die Projektion der Mo_3O_8 -Schicht entlang $[001]$ dargestellt. Die Mo_3O_8 -Schichten können auch als kubisch dichte Packung von O-Atomen betrachtet werden. Dabei füllen die Mo-Atome die Oktaederlücken derart, daß sich in jeder zweiten Spalte entlang a oder der b-Achse eine Lücke mit einer Leerstelle abwechselt.

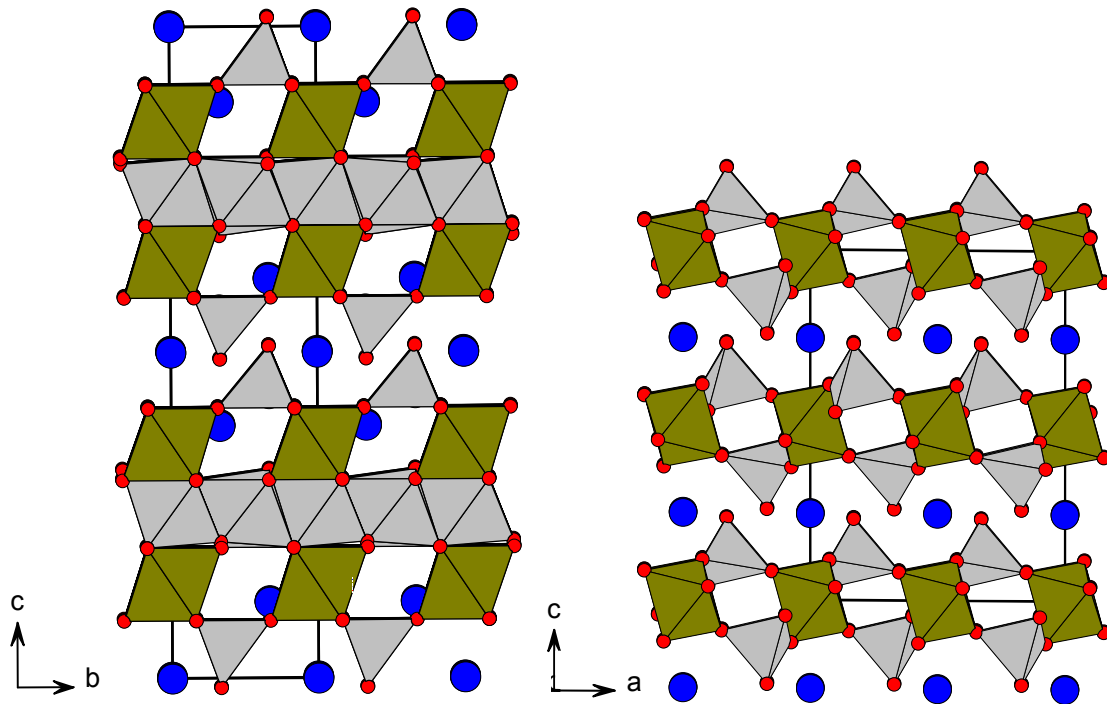


Abbildung 3.19: Projektionen von $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ entlang der $[100]$ -Achse (links) und $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ entlang der $[010]$ -Achse (rechts).

Alternativ kann die $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ Kristallstruktur als Einwuchs von $\text{M}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ und $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ Strukturmotiven interpretiert werden. Die Beziehung zwischen $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ und $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ ist hier dargestellt (Abbildung 3.19). Abbildung 3.20 zeigt detailliert den Einwuchs der beiden Struktur motive: Ausgehend von $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ ergeben sich nach Wegnahme der Mo_3O_8 -Schicht, einer Fe-Lage sowie einem Teil der Na-Atome ähnliche Atomlagen sowie eine identische Stöchiometrie wie im $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$. Einzig die $[\text{FeO}_6]$ -Oktaeder sind in dem so abgebauten $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ Strukturteil und der $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ Struktur unterschiedlich verkippt.

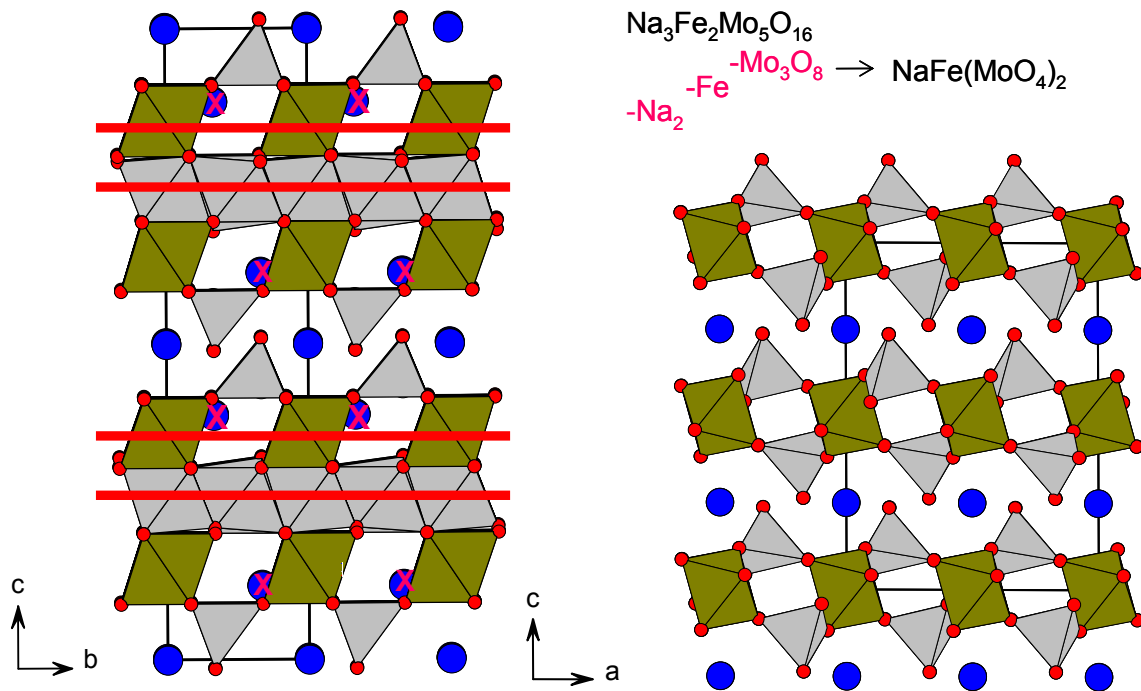


Abbildung 3.20: Strukturelle Verwandtschaft zwischen der Na₃Fe₂Mo₅O₁₆(links) und NaFe(MoO₄)₂(rechts). Projektionen von Na₃Fe₂Mo₅O₁₆ entlang der [100]-Achse und NaFe(MoO₄)₂ entlang der [010]-Achse.

Die Na-Atome Na(1) und Na(2) liegen in leicht verzerrter oktaedrischer Koordination vor mit durchschnittlichen Bindungslängen $\langle d(\text{Na}-\text{O}) \rangle = 2.55$ und 2.45 Å für die beiden unterschiedlichen Na-Lagen. Weitere Na-Atome, Na(3) und Na(4), bilden mit O-Atomen stark verzerrte Tetraeder. Die durchschnittlichen Na-O-Bindungsabstände betragen 2.43 und 2.41 Å für Na(3) und Na(4). Diese Bindungslängen stimmen sehr gut mit den anhand der Angaben von Shannon und Prewitt (1969) berechneten Bindungsabständen für Na-O in tetraedrischer und oktaedrischer Koordination überein.

Gemäß der beobachteten durchschnittlichen Mo-O-Bindungslänge in tetraedrischer Koordination, 1.77 Å für Mo(1) und 1.76 Å für Mo(2) und den Ionenradien kann gefolgert werden, daß die formale Oxidationsstufe dieser Mo-Atome +6 beträgt. Die formale Oxidationsstufe +3 der Eisen-Ionen in Na₃Fe₂(MoO₄)₂Mo₃O₈ steht in Einklang mit dem Ionenradius von Fe³⁺ in einer „high-spin“ Konfiguration mit oktaedrischer Koordination.

Kapitel 4

Vergleiche von Phasen im System Na-Fe-Mo-O mit Verbindungen ähnlicher Strukturen anderer Zusammensetzung

Während im Kapitel 3 der Vergleich der Na-Fe-Mo-Oxide untereinander beschrieben wurde, umfasst dieses Kapitel den Vergleich mit ähnlichen Strukturen anderer chemischer Zusammensetzungen. Im Vordergrund steht hierbei die Frage, ob die beschriebenen Strukturtypen mit bereits bekannten Strukturen verwandt sind oder sogar isostrukturelle Verbindungen existieren.

4.1 Orthoverbindungen

Die Suche nach zu den Na-Fe-Orthooxomolybdaten ähnlichen Strukturen konzentriert sich auf Verbindungen, die ebenfalls tetraedrisch koordinierte Elemente enthalten, also insbesondere auf (XO_4) -Einheiten mit $X = Mo, S, Se, Cr, P$ oder As .

Die $NaFe(MoO_4)_2$ Struktur steht in enger Verwandtschaft zur Yavapaiit-Struktur. Dieser Strukturtyp leitet sich vom namensgleichen Mineral Yavapaiit $KFe^{3+}(SO_4)_2$ (Gräber und Rosenzweig 1971) ab. Mitglieder dieser Familie besitzen die Stöchiometrie $AM(XO_4)_2$, mit $A = Na, K, Rb, Cs, Ag$ oder Ca, Sr, Ba , $M = Sc, V, Cr, Mn, Fe, Al, Ga, Rh$ oder Mo, Ge, Ti, Zr, Hf, Sn , $X = S, Se, Cr, P, As$. Es handelt sich hauptsächlich um synthetische Sulfate, Chromate, Selenate, Phosphate, Arsenate und Molybdate (Paques Ledent 1977, Giester 1995, Leclaire et al. 1995 und darin zitierte Literatur). Die außerordentliche Variabilität dieser Yavapaiit-Typ-Verbindungen führt zu der Annahme, daß weitere Kombinationen möglich wären. Dieser Strukturtyp zeichnet sich durch einen Schichtaufbau parallel (001) aus. Die Schichten bestehen wie in $NaFe(MoO_4)_2$ aus $[MO_6]$ -Oktaedern, die mit $[XO_4]$ -Tetraedern über gemeinsame Sauerstoffe eckenverknüpft sind. Abbildung 4.1 illustriert die Verwandtschaft der Schichtstruktur von $NaFe(MoO_4)_2$ und Yavapaiit $KFe(SO_4)_2$. Abweichungen sind in dieser Abbildung allerdings in der Ausrichtung der Oktaeder zu erkennen: Während in $KFe(SO_4)_2$ alle Schichten gleichartig sind, liegen in $NaFe(MoO_4)_2$ zwei Schichten mit verschiedener Oktaederausrichtung vor. Daher erstreckt sich die Einheitszelle des $NaFe(MoO_4)_2$ auf 3 Schichten mit Gitterparameter $c = 13.546 \text{ \AA}$, während die Einheitszelle von $KFe(SO_4)_2$ zwei Schichten mit $c = 7.855 \text{ \AA}$ umfasst.

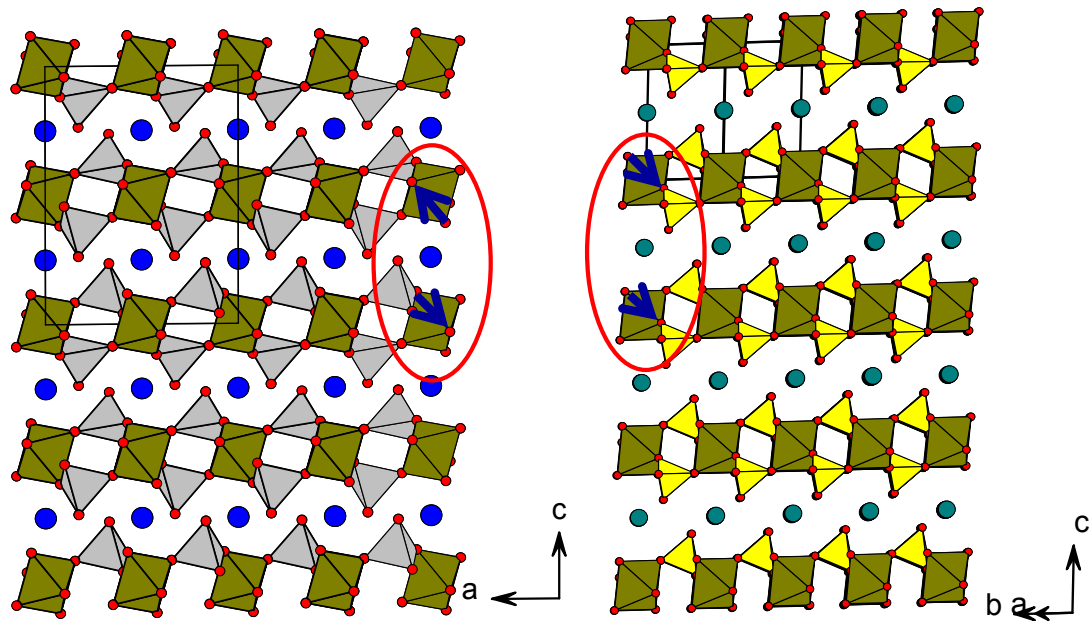


Abbildung 4.1: Vergleich der Strukturen von $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ (links) und Yavapaiit $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ (rechts). Die $[\text{SO}_4]$ -Tetraeder sind in gelber, K in blauer Farbe eingezeichnet. Der Unterschied bei den Oktaedern ist durch Pfeile hervorgehoben.

Eine weitere Ähnlichkeit existiert zwischen $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ und der Kröhnkit-Familie mit dem monoklinen Kröhnkit $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Hawthorne und Ferguson 1975) als namensgebendes Mineral. Die allgemeine Formel der Familie lautet $A_n\text{M}(\text{XO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $n=1,2$; $A = \text{Na, K, Rb, Cs, NH}_4, \text{H}$ oder Ca , $\text{M} = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$, oder Al, Fe, In, Tl und $\text{X} = \text{P, As, S, Se, Cr, Mo, W}$ (Fleck et al. 2002). Charakteristisches Strukturelement sind Tetraeder-Oktaeder-Ketten der allgemeinen Formel $\text{M}(\text{XO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in denen die $[\text{MO}_6]$ -Oktaeder über 4 Ecken mit $[\text{XO}_4]$ -Tetraedern verknüpft sind. An den zwei freien gegenüberliegenden Ecken befindet sich Wasser. Zwischen den Bändern sind Ionen eingebettet, beispielsweise Na^+ . Wenn Tetraeder-Oktaeder-Ketten miteinander verbunden oder kondensiert sind, erhält man topologisch unterschiedliche Schichten, wie sie in $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ oder Yavapaiit vorkommen (Abbildung 4.2).

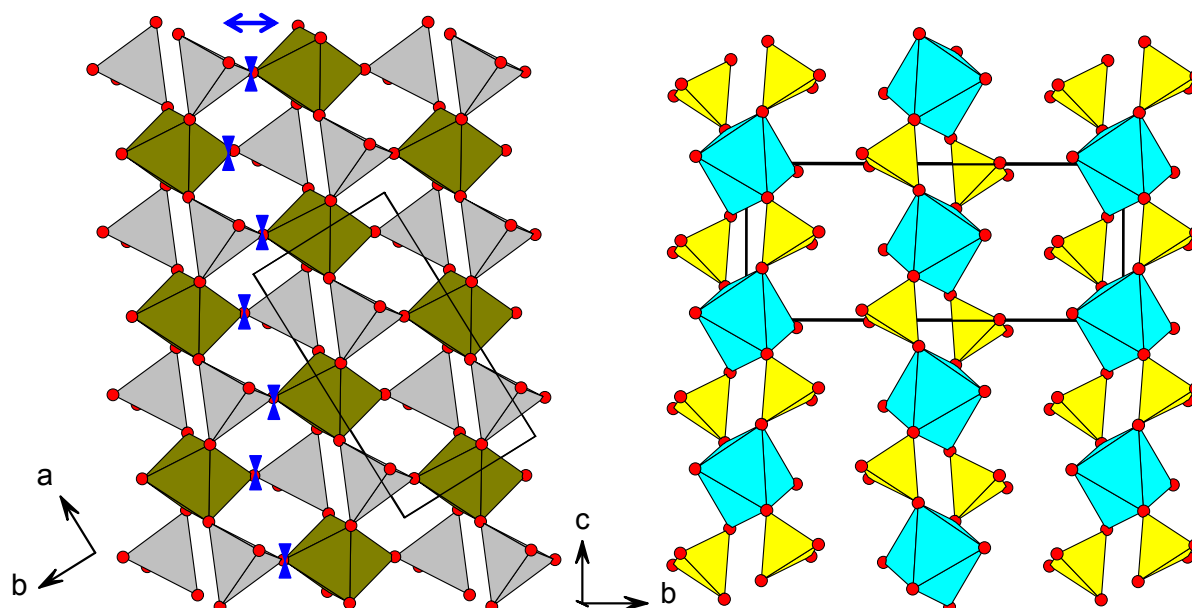


Abbildung 4.2: Vergleichende Gegenüberstellung einer Schicht in $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ (links) und einer durch Ketten aufgebauten Schicht in Kröhnkit (rechts). Die blaue Kennzeichnung der verbindenden Sauerstoffe in $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ betont den Unterschied zwischen den Schichten.

Weiterhin ist die $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ -Struktur isotyp zu $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ (Kolitsch et al. 2003) mit der in Tabelle 4.1 aufgeführten Ähnlichkeit der Zellmetrik.

Phase	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]
$\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$	9.870(3)	5.311(2)	13.546(4)	90.42(2)
$\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$	9.621(2)	5.339(1)	13.146(3)	90.01(3)

Tabelle 4.1: Vergleichende Gegenüberstellung der Zellmetrik von $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ und $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ (Kolitsch et al. 2003), Raumgruppe C 2/c.

Im Falle der beiden $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Phasen sind keine isotypen Kristallstrukturen bekannt. Allerdings gibt es ähnlich aufgebaute Schicht-Typen. Die im Schicht-Typ A vorkommenden $[\text{FeO}_6]$ -Oktaederdimere mit parallelen Fe-Fe-Vektoren, die über eckenverknüpfte $[\text{MoO}_4]$ -Tetraeder miteinander verbunden sind, lassen sich auch in der Struktur von $\text{K}_2\text{Ni}(\text{MoO}_4)_2$ finden (Klevtsova und Klevtsov 1978). Die Kristallstruktur $\text{K}_2\text{Ni}(\text{MoO}_4)_2$ wird durch Stapelung dieser Schicht entlang [010], getrennt durch K-Ionen, aufgebaut. Differenzen zwischen den Schicht-Typen liegen lediglich in der Ausrichtung der freien Tetraederspitze der $[\text{MoO}_4]$ -Tetraeder: Im $\text{K}_2\text{Ni}(\text{MoO}_4)_2$ zeigen diese entlang [001] in alternierender Reihenfolge nach oben und unten aus der ac-Ebene heraus, während die Reihenfolge in $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ entlang [1-10] alterniert.

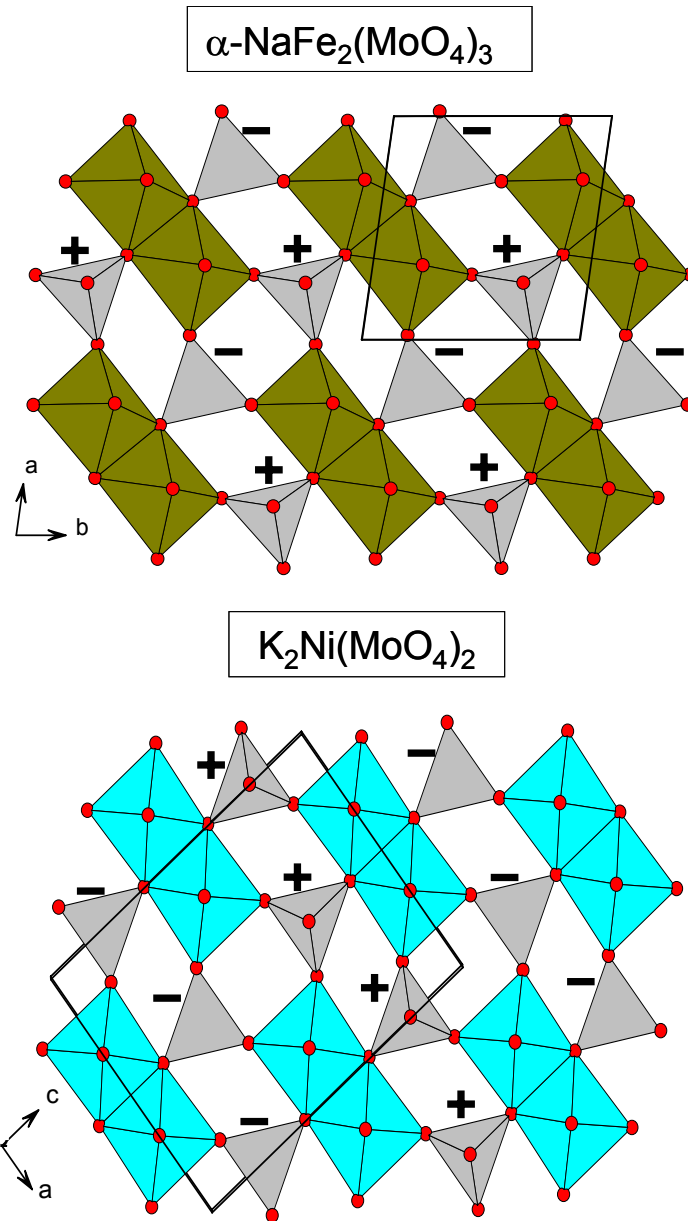


Abbildung 4.3: Vergleichende Gegenüberstellung des aufbauenden Schicht-Typs A in $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ bzw. $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ und einer Schicht in $\text{K}_2\text{Ni}(\text{MoO}_4)_2$. + bzw. - kennzeichnet die Ausrichtung der Tetraederspitze nach oben oder nach unten.

Ein weiteres Beispiel für einen aufbauenden Schicht-Typ mit Oktaederdimeren, welche über $[\text{MoO}_4]$ -Tetraeder miteinander eckenverknüpft sind, bietet die Verbindung $\text{Ag}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Gicquel-Mayer et al. 1981). Hier sind neben den $[\text{ZnO}_6]$ -Oktaederdimeren auch einzelne $[\text{ZnO}_6]$ -Oktaeder zu finden, ebenfalls durch eckenverknüpfte $[\text{MoO}_4]$ -Tetraeder miteinander verbunden.

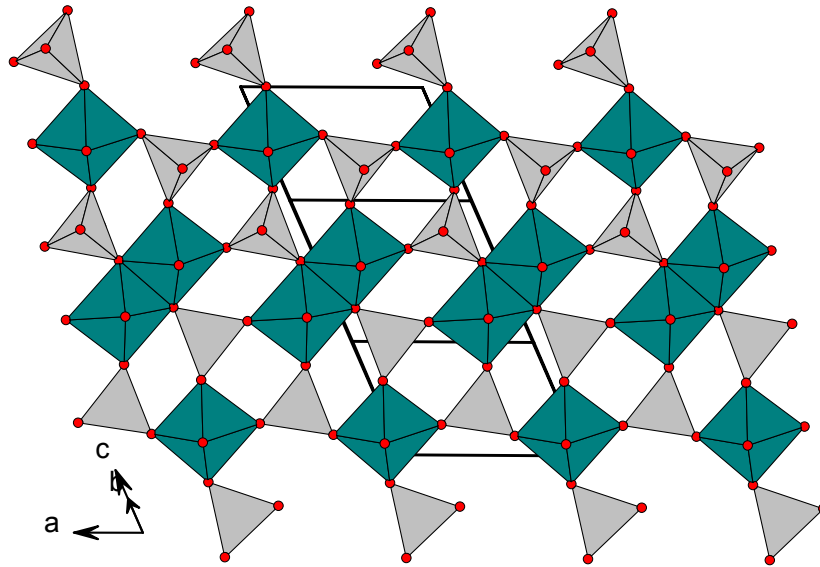


Abbildung 4.4: Aufbauender Schicht-Typ in $\text{Ag}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Die Kristallstruktur von $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ wird durch Stapelungen des Schicht-Typs E und des inversen Schicht-Typs E', bestehend aus Ketten von $[\text{FeO}_6]$ -Oktaederdimern, welche durch Na-Ionen voneinander getrennt werden, aufgebaut. Eine ähnliche Kettenanordnung wie in dieser Typ E Schicht ist in $\text{K}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$ (Solodovnikov 1998) zu finden. Auch hier sind die Dimere parallel zueinander angeordnet. An Stelle des Natriums ist zwischen den Ketten jedoch deutlich mehr Kalium eingelagert. Dadurch vergrößert sich der Abstand zwischen den Ketten von 6.70 Å auf 8.58 Å (Abbildung 4.5).

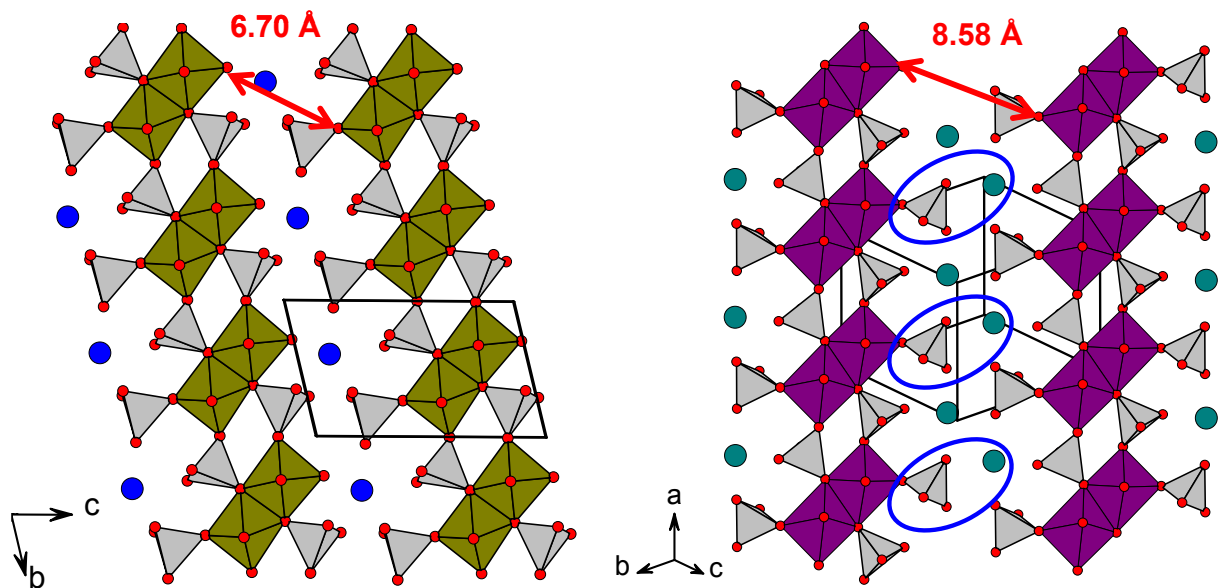


Abbildung 4.5: Gegenüberstellung der Ketten des aufbauenden Schicht-Typ E in $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ links und Kettenanordnung in $\text{K}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$ rechts ($[\text{MnO}_6]$ -Oktaeder in violett). Die zusätzlichen Strukturelemente sind durch blaue Umrandung hervorgehoben.

Ein Kettenaufbau lässt sich auch für $\text{Na}_4\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$ mit stark verzerrten Jahn-Teller $[\text{CuO}_6]$ -Oktaedern (Klevtsova et al. 1991) beobachten (Abbildung 4.6). Allerdings weisen die Oktaederdimere in dieser Verbindung keinen Parallel-, sondern einen Zickzackverlauf auf. Dieser Verlauf ist in der Abbildung rechts durch die Cu-Cu Abstandsvektoren hervorgehoben.

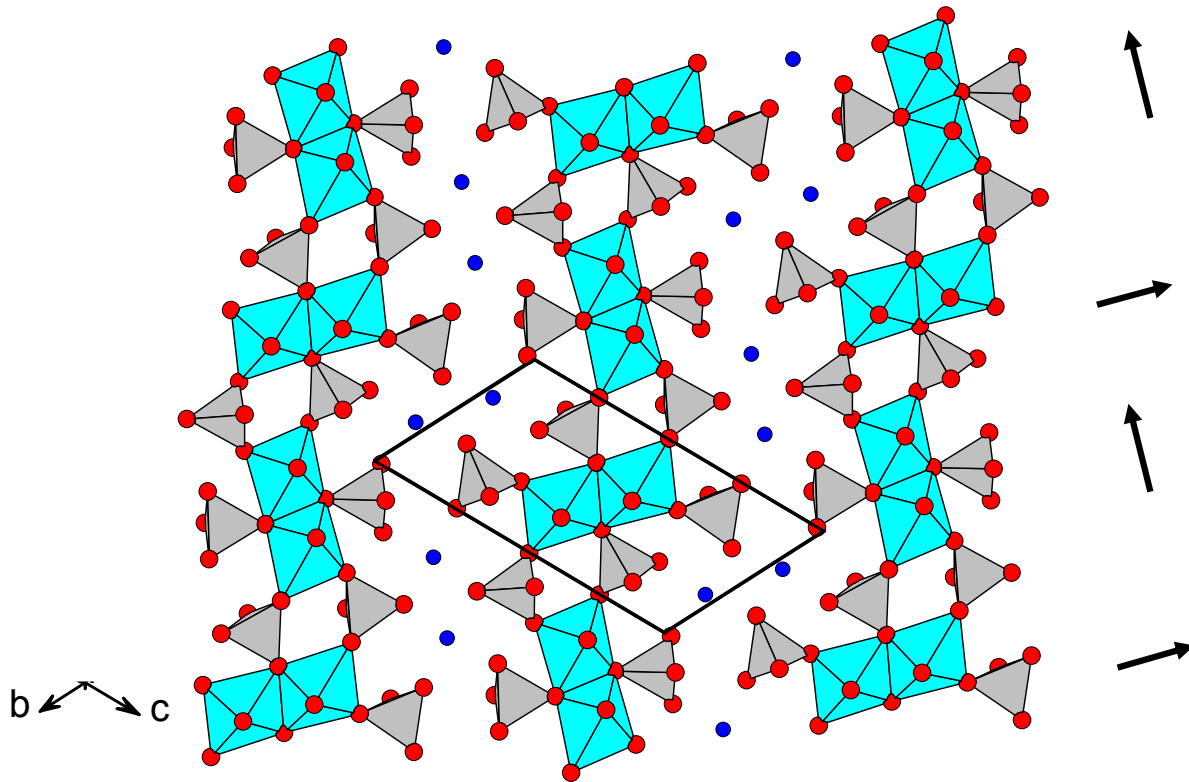


Abbildung 4.6: Aufbauender Schicht-Typ in $\text{Na}_4\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$. Die Pfeile zeigen den Verlauf der Cu-Cu-Vektoren der Oktaederpaare innerhalb der Ketten.

Die $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Struktur ist isotyp mit der Struktur von $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{AsO}_4)_3$ (Khorari et al. 1997, Lii und Ye 1997). Die Zellmetrik weicht nur geringfügig von den Werten für $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ab (Tabelle 4.2). Abbildung 4.7 zeigt die Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{AsO}_4)_3$. Dabei wurde im Vergleich zu $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ eine Aufstellung mit einem um $(0, \frac{1}{2}, 0)$ verschobenen Ursprung gewählt (Khorari et al. 1997).

Phase	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]
$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	12.646(3)	13.685(3)	7.206(2)	112.56(3)
$\text{Na}_3\text{In}_2(\text{AsO}_4)_3$	12.6025(1)	13.1699(1)	6.8335(1)	113.74(0)

Tabelle 4.2: Vergleichende Gegenüberstellung der Zellmetrik von $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ und $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{AsO}_4)_3$ (Khorari et al. 1997), Raumgruppe C 2/c.

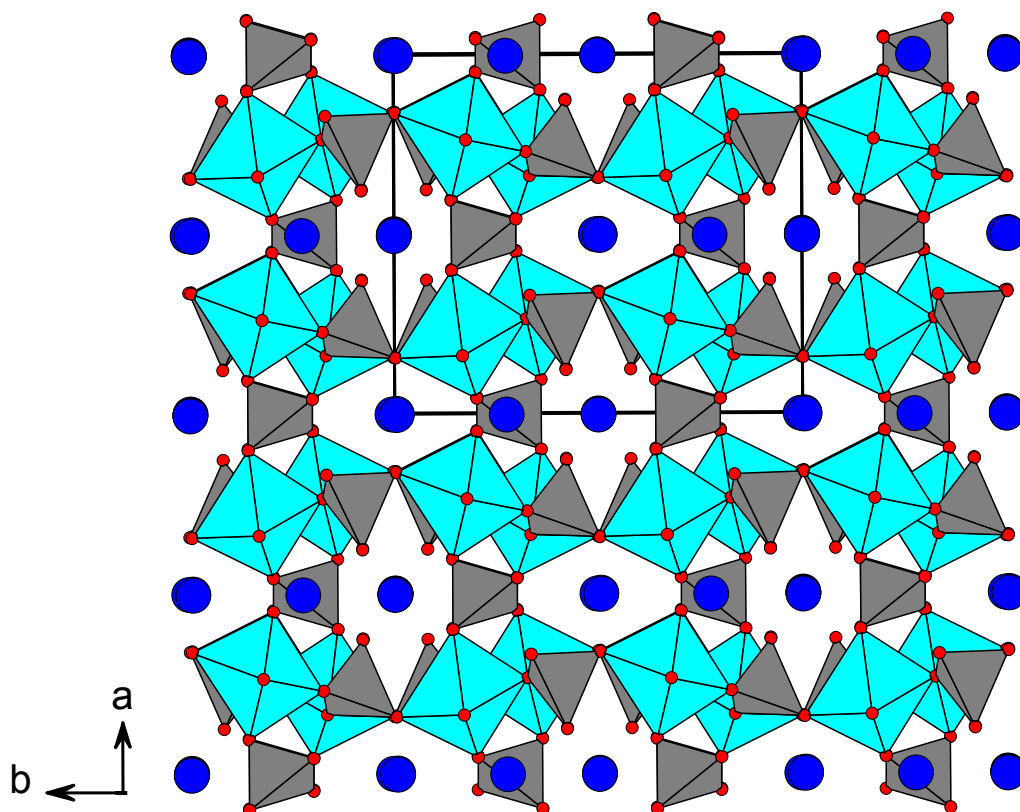


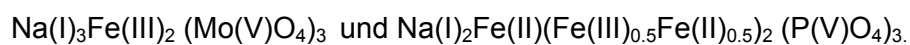
Abbildung 4.7: Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{AsO}_4)_3$.

Die Struktur von $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, ähnelt dem Alluaudit-Strukturtyp, der ebenfalls Schichten vom Typ F mit in Kanälen sitzenden Na-Ionen aufweist. Dieser Strukturtyp wurde erstmals über das Pegmatitphosphat Alluaudit mit der Summenformel $(\text{Na,Ca})_{x<1}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ von Fisher 1955 definiert und von Moore 1971 untersucht.

Zu diesem Strukturtyp der allgemeinen Formel $\text{A}(2)\text{A}(1)\text{M}(1)\text{M}(2)_2(\text{XO}_4)_3$ zählen inzwischen eine Reihe von Mineralen und rund 50 synthetische Verbindungen (Hatert et al. 2000, Hatert et al. 2002). Bei den Verbindungen handelt es sich hauptsächlich um Übergangsmetallarsenate, -phosphate und -molybdate. In der Formel entspricht die Reihenfolge der A und M Kationen der abnehmenden Ionenradiengröße. Daher können mittelgroße Kationen mit geringer Ladung die A-Plätze (im allgemeinen einwertige für A(1) wie Na^+ und zweiwertige für A(2) wie Ca^{2+}) einnehmen. Die strukturelle Flexibilität beruht auf einer variablen Koordination dieser Kationen. Außerdem kann die Besetzung der A-Positionen in unterschiedlicher Kombination erfolgen. Die M-Lagen enthalten oktaedrisch koordinierte Übergangsmetallkationen. Im Gitter liegen die M(1) Kationen in einem verzerrten Oktaeder vor (beispielsweise Mn^{2+} oder Fe^{2+}), während die M(2) Kationen mit etwas geringeren Ionenradien (z.B. Al^{3+} oder Fe^{3+}) annähernd reguläre Oktaeder bilden. Untersuchungen von Antenucci et al. (1995) zeigen, daß auch zweiwertige Kationen (beispielsweise Cd^{2+}) M(2) Plätze besetzen können.

Die Koordinationspolyeder der Kationen M(1), M(2) und der komplexen Anionen (XO_4) bilden ein ecken- und kantenverknüpftes Gerüst mit $[M_2(XO_4)_3]$ -Netzwerk, welches auch bei anderen Strukturtypen wie Granat, Nasicon, Langbeinit und $Sc_2(WO_4)_3$ zu finden ist (Pittard et al. 1987, Losilla et al. 1998). Die Anordnung der Polyeder in diesem Gerüst (z.B. die Art der Verknüpfung und Verteilung entlang des Gastgitters) führt zu verschiedenen Symmetriotypen.

Abbildung 4.8 zeigt die Verwandtschaft von $Na_3Fe_2(MoO_4)_3$ und $Na_2Fe_3(PO_4)_3$, ein weiteres Beispiel für eine Verbindung vom Alluaudit-Strukturtyp. Die beiden Verbindungen unterscheiden sich durch das Na:Fe-Verhältnis, das zu Unterschieden in der Besetzung der Atomlagen führt. In $Na_2Fe_3(PO_4)_3$ besetzt Eisen (Fe(II)) eine oktaedrisch koordinierte Lage mit mittlerer Bindungslänge 2.23 Å. Na(I) besetzt dieselbe Lage im $Na_3Fe_2(MoO_4)_3$ in oktaedrischer Koordination mit der mittleren Bindungslänge 2.42 Å (Abbildung 4.9). Dieser Unterschied dürfte durch die unterschiedliche Größe von Mo^{5+} (0.46 Å) und P^{5+} (0.17 Å) in tetraedrischer Koordination (Shannon und Prewitt 1969) bedingt sein. Diese Größenrelation zeigt sich auch im Volumen, daß für $Na_3Fe_2(MoO_4)_3$ mit 1164 \AA^3 deutlich größer ist als für $Na_2Fe_3(PO_4)_3$ mit 890 \AA^3 . Dadurch wird die $Na_3Fe_2(MoO_4)_3$ -Struktur voluminöser und bietet demnach eine größere Oktaederlücke, in die Natrium hinein passt. Die folgenden Valenzzuordnungen stehen im Einklang mit den unterschiedlichen Summenformeln:



Die angegebenen Achsenrichtungen entsprechen den Literaturangaben, wobei für beide Verbindungen unterschiedliche Aufstellungen verwendet wurden. Die Blickrichtungen in der vergleichenden Darstellung sind in Abbildung 4.8 äquivalent.

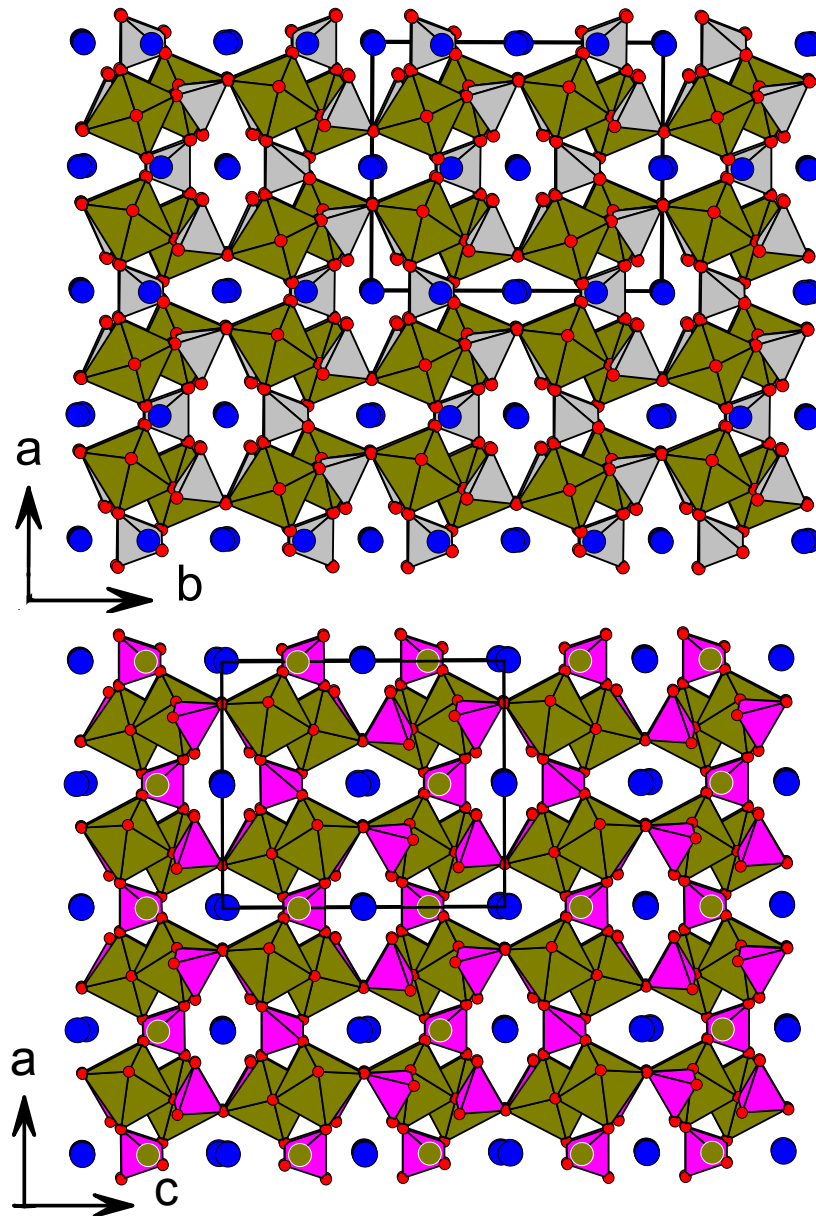


Abbildung 4.8: Vergleich der Kristallstrukturen von $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ oben und $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ (Yakubovich et al. 1977) unten.

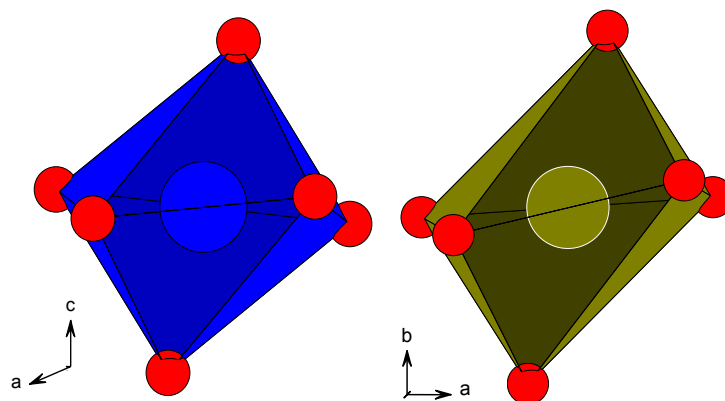


Abbildung 4.9: Gegenüberstellung der Oktaeder in den gleichen Atomlagen. Auf der linken Seite der $[\text{NaO}_6]$ -Oktaeder in $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ und auf der rechten Seite $[\text{FeO}_6]$ -Oktaeder in $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$.

Durch die Anordnung der Koordinationspolyeder ergibt sich im Alluaudit Strukturtyp monokline oder orthorhombische Symmetrie. Der Strukturtyp enthält parallel zur *c*-Achse relativ große Kanäle mit den Kationenpositionen A(1) und A(2). Im Falle des $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ gilt für die Formel $(\text{A}2)(\text{A}1)(\text{M}1)(\text{M}2)_2(\text{XO}_4)_3$ $\text{X}=\text{Mo}$; $\text{M}2=\text{Fe}$; $\text{A}1, \text{A}2, \text{M}1 = \text{Na}$.

Es existieren also eine Vielzahl anderer Verbindungen mit $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ – ähnlichen Strukturen, was stark darauf hinweist, daß dieser Struktur-Typ eine besonders stabile Orthostruktur darstellt.

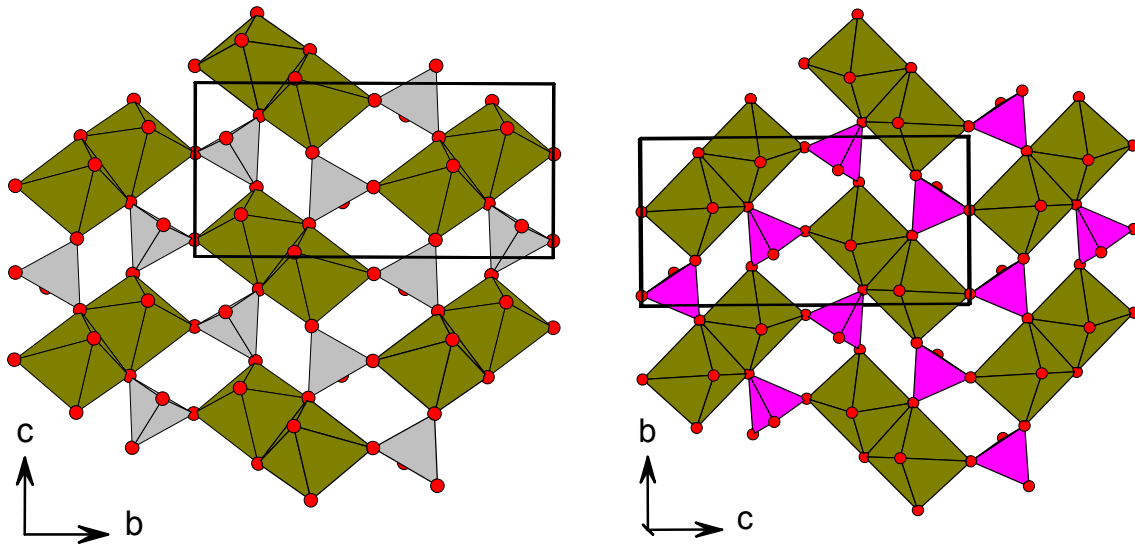


Abbildung 4.10: Gegenüberstellung des Schicht-Typs F $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ links und der sehr ähnlichen Schicht im $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ rechts.

In Abbildung 4.10 ist der in $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ beschriebenen Schicht-Typ F nochmals mit der charakteristischen Zickzack-Anordnung der Oktaederdimere dar- und dem entsprechenden Schicht-Typ in der Verbindung im Alluaudit gegenübergestellt. Dieser Schicht-Typ ist ebenfalls dem Alluaudit-Strukturtyp zu eigen. Eine ähnliche Zickzack-Anordnung der Dimere wie in der in $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ beschriebenen Typ F Schicht läßt sich auch für $\text{Na}_4\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$ mit stark verzerrten Jahn-Teller $[\text{CuO}_6]$ -Oktaedern (Klevtsova et al. 1991) beobachten (siehe Abbildung 4.6). Das deutlich niedrigere 3d-Metall zu Na-Ionen Verhältnis führt hierbei jedoch nur zu einer eindimensionalen Kette.

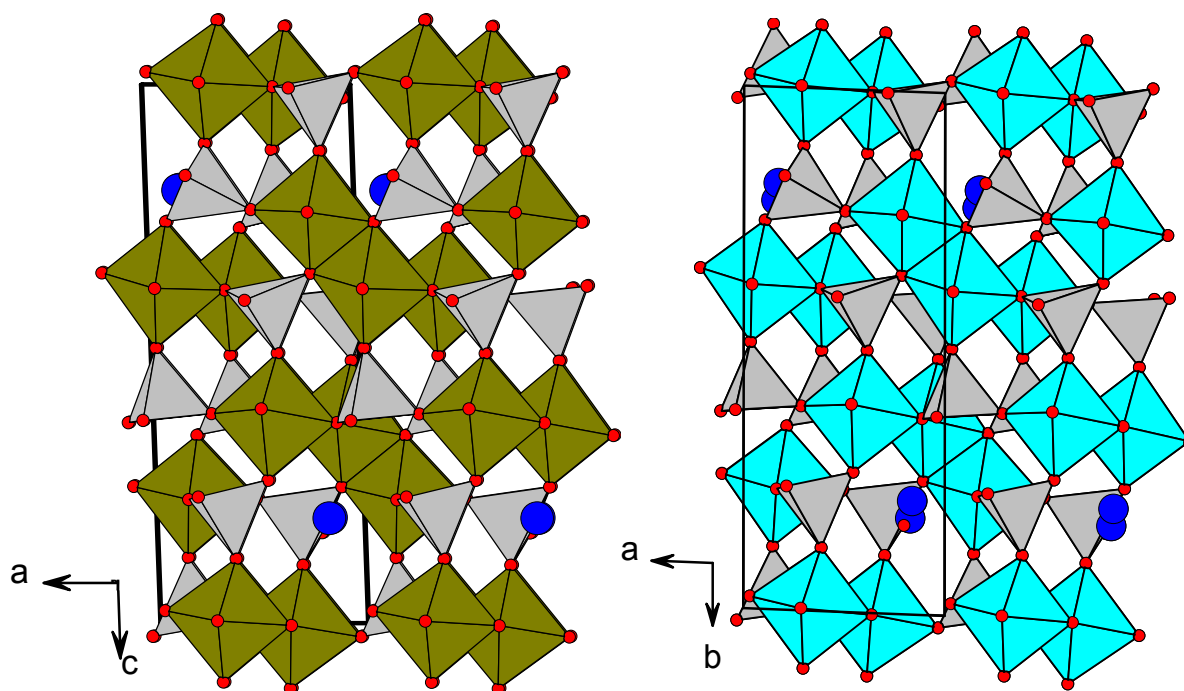


Abbildung 4.11: Gegenüberstellung der isotypen Kristallstrukturen von $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ auf der linken Seite und $\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$ auf der rechten Seite. $[\text{MgO}_6]$ - bzw. $[\text{InO}_6]$ -Oktaeder sind in türkis dargestellt.

Der Strukturtyp von $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ ist ebenfalls nicht unbekannt, sondern isotyp zu $\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$ (Klevtsova et al. 1993). Von dieser Verbindung wird eine statistische Verteilung des Mg(II) und In(III) auf allen 4 Mg/In-Lagen im Verhältnis 3:1 berichtet. Dies weist auf eine formale Oxidationsstufe von +6 für Mo in $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ und einen Durchschnitt von $2\frac{1}{4}$ für Fe hin.

Phase	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
$\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	6.9337(3)	7.0196(4)	17.8033(8)	87.468(4)	87.615(4)	79.090(4)
$\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$	6.9849(7)	7.0476(7)	17.935(2)	87.48(9)	87.65(1)	79.01(9)

Tabelle 4.3: Zellmetrik von $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ und $\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$ (Kolitsch et al. 2003), Raumgruppe P -1.

Grundsätzlich können die Na-Ionen aufgrund der unterschiedlichen Umgebung als sehr flexible Einheiten zwischen verbundenen $[\text{FeO}_6]$ -Oktaedern und $[\text{MoO}_4]$ -Tetraedern betrachtet werden, so daß in Abhängigkeit des Na-Gehalts verschiedene Verknüpfungsschemata resultieren. Ein Vergleich der Natrium-Eisen-Orthomolybdate hinsichtlich Struktur verdeutlicht dies: Alle vier neu beschriebenen Orthomolybdatstrukturen stellen dreidimensionale Netzwerke von Oktaedern und Tetraedern dar; ebenso die Verbindung $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

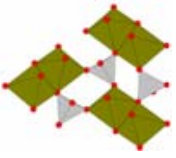
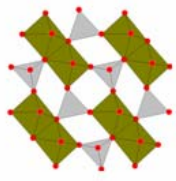
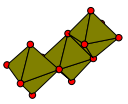
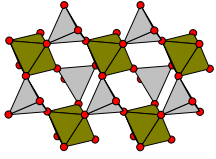
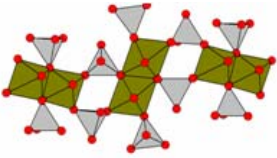
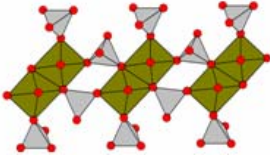
Phase	Verknüpfungsschema zwischen Oktaedern und Tetraedern	Anordnung der Oktaeder	Referenz
$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	3-dimensionales Netzwerk	Verkantete Dimere 	eigene Arbeit
$\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	3-dimensionales Netzwerk	Parallele Dimere 	eigene Arbeit
$\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	3-dimensionales Netzwerk		eigene Arbeit
$\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	3-dimensionales Netzwerk		Trimere (in $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$) 
$\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$	Schichten	Monomere 	Klevtsova, (1975)
$\text{Na}_4\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$	Bänder	Verkantete Dimere 	Klevtsova et al. (1991)
$\text{K}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$	Bänder	Parallele Dimere 	Solodovnikov et al. (1998)

Tabelle 4.4: Verknüpfungsschema und Oktaederanordnung in Alkali-3d-Orthomolybdaten.

Hingegen trennen in $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ Na-Ionen Schichten von Oktaedern und Tetraedern voneinander. Der höhere Alkaligehalt in $\text{Na}_4\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{K}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$ führt sogar soweit zu einer räumlichen Trennung, daß in diesen Verbindungen anstelle von Netzwerken Bänder von Oktaedern und Tetraedern gebildet werden.

Im Na-Fe-Mo-O-System sind darüber hinaus unterschiedliche $[\text{FeO}_6]$ -Oktaederanordnungen realisiert: Im $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ sind $[\text{FeO}_6]$ -Oktaeder durch Eckenverknüpfung mit $[\text{MoO}_4]$ -Tetraedern zu zweidimensionalen Netzwerken von Monomeren verbunden. Diese sind durch Na-Ionen voneinander getrennt (Klevtsova 1975). Eine eindimensionale Dimerenkette wurde im $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, zweidimensionale Dimerennetzwerke in $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ und $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ beobachtet. Im $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ wurden sogar Trimere von kantenverknüpften $[\text{FeO}_6]$ -Oktaedern gefunden.

Eine Klassifizierung binärer Orthomolybdate ein- bzw. zweifach positiver Metalle wurde 1994 von Solodovnikov et al. vorgenommen. Hierbei erfolgte eine Zusammenfassung von Strukturtypen mit dem gleichen allgemeinen Strukturmotiv, aber unterschiedlichen Symmetrien zu einer Familie unter dem Namen der höchstsymmetrischen Verbindung. Dadurch ließen sich Orthomolybdate mit den Strukturtypen von $\text{NaCo}_{2.31}(\text{MoO}_4)_3$ (Ibers und Smith 1964), Alluaudit (Moore 1971), Palmierit ($\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$, Bellanca 1945), Langbeinit ($\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$, Zeemann 1957), $\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$ (Klevtsova et al. 1986) sowie $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$ (Klevtsova et al. 1980) unterscheiden. Die Verwandtschaft von $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ mit dem Alluaudit-Strukturtyp wurde bereits in diesem Abschnitt diskutiert.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, daß für drei der beschriebenen Natrium-Eisen-Orthomolybdate isotype Verbindungen existieren und darüber hinaus in den neuen Strukturen sich strukturbildende Einheiten und Schichten finden lassen, die mit bereits bekannten Strukturen übereinstimmen bzw. in mehr als einer der neuen Orthomolybdate zu finden sind. Die Verbindungen $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ und $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ stellen allerdings in der beschriebenen Anordnung dieser Grundeinheiten neue Strukturen dar, die bisher als Strukturtyp nicht bekannt waren.

Die diskutierte Vielfalt dieser Orthomolybdat-Kristallstrukturen ist auf dem Hintergrund der Valenzen für Fe und Mo zu sehen. Deren formale Oxidationsstufen nehmen Werte zwischen +II bis +III für Fe und +IV bis +VI für Mo an. Es ergeben sich Orthomolybdate in sehr unterschiedlicher Stöchiometrie, was sich wiederum auf die Eigenschaften der Verbindungen, beispielsweise auf das magnetische und elektronische Verhalten auswirken kann. Durch diese „unterschiedlichen Valenzen“ zeichnet sich das Molybdän im Vergleich zu anderen tetraedrisch koordinierten Elementen wie Si, P oder As aus, obgleich verwandte Strukturen zu deren Verbindungen bestehen.

4.2 Phasen mit Mo_3O_{13} -Clustereinheiten

Im Gegensatz zu den Na-Fe-Orthomolybdatverbindungen, welche in das System bestehender Orthoverbindungen einzuordnen sind, ist die Struktur von $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ in Beziehung zu den in der Literatur beschriebenen Mo_3O_{13} -Clustereinheiten zu setzen.

Molybdänoxide in niederen Oxidationsstufen haben die Fähigkeit, Metall-Metall-Bindungen einzugehen. Diese Metall-Metall-Bindungen sind häufig auf wenige direkt miteinander verknüpfte Atome beschränkt und können damit zu deutlich gegeneinander abgegrenzten Gruppen („Cluster“) führen. Auf das allgemeine Thema „Cluster“ soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden, stattdessen wird auf einen Übersichtsartikel von Simon 1988 verwiesen.

Alle in der Literatur beschriebenen Mo_3O_{13} -Clustereinheiten bestehen wie in $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ aus drei kantenverknüpften $[\text{MoO}_6]$ -Oktaedern, die ein Dreieck bilden. Die Mo-Atome sind durch drei einfache Metall-Metall-Bindungen „gebunden“.

Zwei verschiedene Verknüpfungsmuster zwischen den Mo_3O_{13} -Clustereinheiten sind in der Literatur bekannt (Abbildung 4.12). In $\text{La}_3\text{Mo}_4\text{SiO}_{14}$ (Betteridge et al. 1984) werden durch Kantenverknüpfung unendliche lineare Ketten gebildet. Im anderen Muster sind die Mo_3O_{13} -Einheiten durch Teilen zweier gemeinsamer Kanten verbunden (Collins et al. 1989, Hibble et al. 1998, Hibble et al. 1997, Torardi und McCarley 1985). Dies führt zu Schichten in der ab-Ebene mit Mo_3O_8 -Schichtstöchiometrie.

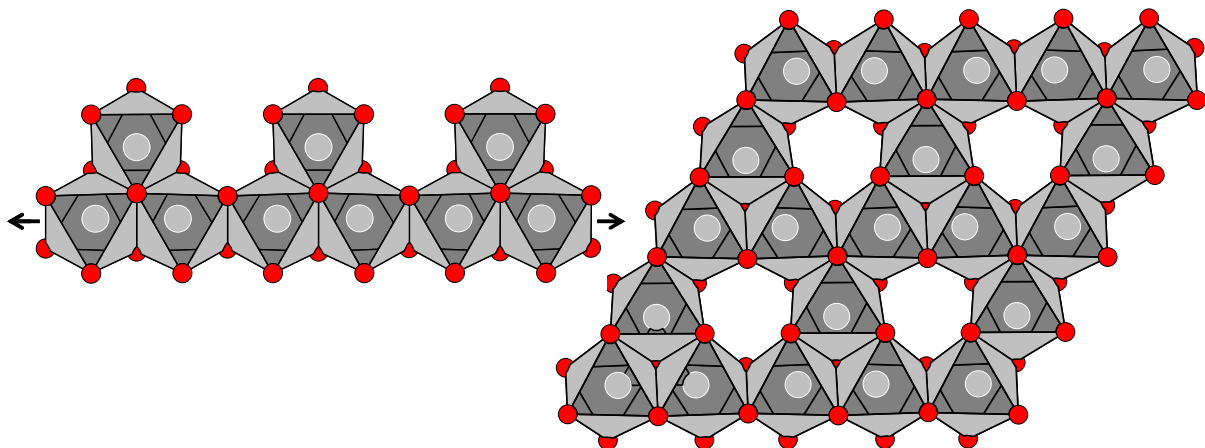


Abbildung 4.12: Verknüpfungsschema zwischen den Mo_3O_{13} -Clustereinheiten für $\text{La}_3\text{Mo}_4\text{SiO}_{14}$ (Betteridge et al. 1984) auf der linken und für $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (McCarroll et al. 1957) auf der rechten Seite. Die lineare Kette in $\text{La}_3\text{Mo}_4\text{SiO}_{14}$ stellt eine eindimensionale Untereinheit der zweidimensionalen Mo_3O_8 -Schicht (rechts) dar.

Die Mo_3O_8 -Schichten sind auf verschiedene Weise voneinander getrennt, was sich in der Gitterkonstante c widerspiegelt: LiRMO_3O_8 -Verbindungen mit $R = \text{Sc, Y, In, Sm, Gd, Yb, Lu}$

($c = 4.94 - 5.27 \text{ \AA}$) nehmen eine Struktur an mit nur einer Mo_3O_8 – Schicht pro Einheitszelle, getrennt durch Lithium und Seltene Erdelemente, welche Tetraeder- und Oktaederlücken besetzen (DeBenedittis und Katz 1965, McCarroll 1977). $\text{M}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ($M = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd}$) enthält zwei Schichten Mo_3O_{13} pro Einheitszelle, die durch Schichten von M-Atomen, wiederum in Oktaeder und Tetraederlücken, getrennt sind (McCarroll et al. 1957). Die Wechselfolge von besetzten Oktaeder- und Tetraederlücken entlang der $[001]$ -Richtung führt zu einer Verdopplung der Einheitszelle ($c = 9.87 - 10.82 \text{ \AA}$).

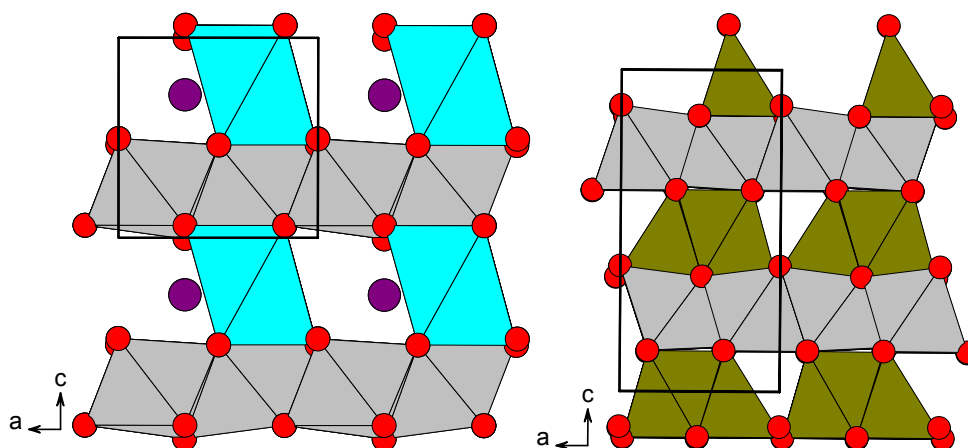


Abbildung 4.13: $\text{LiInMo}_3\text{O}_8$ mit einer Mo_3O_8 -Schicht pro Einheitszelle (links) und $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ mit 2 Mo_3O_{13} -Schichten pro Einheitszelle rechts.

$\text{LiZn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ und $\text{Zn}_3\text{Mo}_3\text{O}_8$ (Torardi und McCarley 1985) gehören zu einem anderen Strukturtyp, abgeleitet von der $\text{M}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ -Struktur mit einer hierzu verdreifachten Gitterkonstante c ($c = 31.01 - 31.10 \text{ \AA}$). Hintergrund ist ein zusätzlicher Zinkeinbau zwischen die Mo_3O_8 -Schichten, der so zu weiteren Schichten mit besetzter tetraedrischer und stark verzerrter oktaedrischer Koordination führt. Im $\text{Li}_4\text{Mo}_3\text{O}_8$ mit Gitterkonstanten ähnlich dem $\text{LiZn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (Abbildung 4.14) besetzt ein Viertel der Lithium-Atome die Oktaederlücken in den Mo_3O_8 -Schichten (Hibble et al. 1997). Diese Schichten sind wie die $\text{M}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ -Strukturen voneinander getrennt. Allerdings sind alle Tetraeder-Positionen besetzt. Daher lässt sich die Verbindung besser als $\text{Li}_3(\text{LiMo}_3\text{O}_8)$ beschreiben.

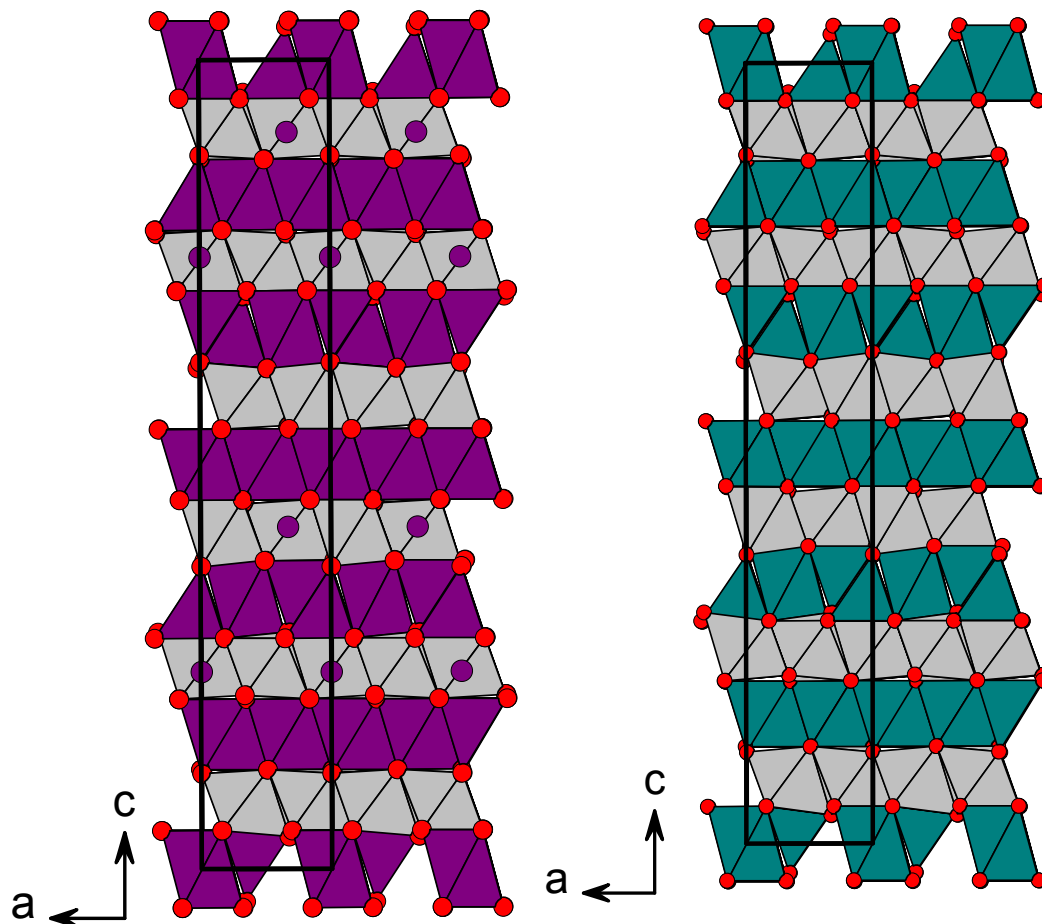


Abbildung 4.14: Verbindungen mit 6 Mo_3O_8 -Schichten pro Einheitszelle. $\text{Li}_4\text{Mo}_3\text{O}_8$ auf der linken und $\text{LiZn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ auf der rechten Seite.

In der Literatur wird von einer weiteren Kationenanordnung zwischen den Mo_3O_8 -Schichten für die $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ -Struktur berichtet (Collins et al. 1989). Die Trennung der einzelnen Mo_3O_8 -Schichten beträgt $\sim 11.27 \text{ \AA}$ entlang $[001]$; dies entspricht der Gitterkonstanten c . Die Schichten sind über ein Netzwerk von $[\text{InO}_6]$ -Oktaedern und $[\text{MoO}_4]$ -Tetraedern miteinander verknüpft, wobei sich Na-Ionen in den Kanälen dieses Netzwerkes befinden. Die Verbindung LaMo_2O_5 (Hibble et al. 1998) bildet eine Ausnahme von den beschriebenen Strukturtypen mit Mo_3O_{13} -Clustereinheiten. Ihre Struktur enthält sowohl isolierte Mo_6O_{18} -Cluster als auch Schichten von verbundenen Mo_3O_{13} -Clustern.

Innerhalb der Clusterschicht von $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ sind die Mo-Atome durch einfache Metall-Metall-Bindung verknüpft. Die Mo-Mo-Bindungslänge von 2.57 \AA ist deutlich kürzer als in metallischem Mo (2.7 \AA) und entspricht den Metall-Metall-Bindungslängen in anderen Mo_3O_{13} -Metall-Clustereinheiten (siehe Tabelle 4.5). Die Metall-Metall-Abstände in dieser Struktur korrelieren mit der Anzahl der Elektronen pro Mo_3O_{13} -Clustereinheit und erhöhen sich mit der Erniedrigung der Mo-Oxidationsstufe in den Mo_3O_8 -Schichten.

Derselbe Effekt der Zunahme für den Mo-Mo-Bindungsabstand wurde für isolierte Mo_3O_{13} -Cluster beobachtet: 2.49 \AA für Mo^{+4} in $\text{Cs}_2[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \times 4\text{H}_2\text{O} \times \frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Bino et al. 1978) und 2.55 \AA für $\text{Mo}^{+3.5}$ in $[\text{Mo}_3\text{OCl}_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)\text{Cl}$ (Bino et al. 1979).

Die „Linear combination of atomic orbitals – molecular orbitals“- Berechnungen für ideal isolierte Mo₃O₁₃ -Cluster erklären diese Tendenz (Cotton 1964) unter Berücksichtigung der folgenden Elektronenverteilung: 6 Elektronen der Mo₃O₁₃-Cluster (2 Elektronen von jedem Mo⁴⁺) besetzen stark bindende Molekülorbitale (a₁ und e). Das nächste Elektron besetzt hingegen ein relativ nicht bindendes Molekülorbital. Neuere MO-Berechnungen von [Mo₃O₄]⁴⁺ und [Mo₃O₄(OH)₆(H₂O)₃]²⁻ (Bursten et al. 1982) haben einen großen Einfluss von Überlappung und kantenverbrückten O-Atomen des [Mo₃O₄]⁴⁺ Kerns auf die Mo-Mo Bindungen gezeigt.

Hinsichtlich der Gründe, die zur Erhöhung der Metall-Metall-Bindungslängen beitragen, gibt es zwei verschiedene Vorschläge:

- 1) Die Abnahme der effektiven Metallladung von +4 auf +3¹/₃, die von einer Zunahme des Atomradius begleitet wird.
- 2) Die Erhöhung der Elektronen-Donation von den Liganden in ein schwach antibindendes Orbital von Mo₃¹⁰⁺.

Der erste vorgeschlagene Mechanismus ist für Zn₂Mo₃O₈, LiZn₂Mo₃O₈ und Zn₃Mo₃O₈ (sechs, sieben und acht Elektronen pro Mo₃O₁₃-Cluster) ausführlich diskutiert worden (Torardi und McCarley 1985).

Abweichungen von dieser Regel für Mn₂Mo₃O₈ können einfach durch die vergleichsweise hohe Unsicherheit in den beobachteten Bindungslängen erklärt werden. Die Teilsubstitution von Mo-Atomen innerhalb der Mo₃O₁₃-Cluster durch Li-Atome kann in Li₄Mo₃O₈ zu einer Erhöhung der durchschnittlichen Metall-Metall-Bindungslänge führen wie in der Verbindung Li₂MoO₃ mit 2.59 Å, wo 10% der Mo-Plätze durch Li-Atome besetzt sind (Hibble et al. 1997).

Verbindung	Raumgruppe	Formale Mo-Oxidationsstufe ¹	d(Mo-Mo) [Å]	Referenz
H ₂ MoO ₃	Unbekannt	+4	2.506(1)*	Hibble und Fawcett 1995
LiScMo ₃ O ₈	P3m1	+4	2.520(3)	DeBenedittis und Katz 1965
Zn ₂ Mo ₃ O ₈	P6 ₃ mc	+4	2.524(2)	Ansel und Katz 1966
LiInMo ₃ O ₈	P3m1	+4	2.525(3)	McCarroll 1977
Fe ₂ Mo ₃ O ₈	P6 ₃ mc	+4	2.5296(6)	LePage und Strobel 1982
Mg ₂ Mo ₃ O ₈	P6 ₃ mc	+4	2.535(1)	Knorr und Müller 1995
Co ₂ Mo ₃ O ₈	P6 ₃ mc	+4	2.54(1)	Betrand und Kerner-Czeskleba 1975
ScZnMo ₃ O ₈	P6 ₃ mc	+3 $\frac{2}{3}$	2.544(1)	Torardi und McCarley 1985
LiYMo ₃ O ₈	P3m1	+4	2.546(3)	DeBenedittis und Katz 1965
La ₃ Mo ₄ XO ₁₄ (X = Si; Mo _{1/3} Al _{2/3} ; Al _{1/2} V _{1/2})	Pnma	-----**	2.550(1) – 2.562(1)	Betteridge et al. 1984
Mn ₂ Mo ₃ O ₈	P6 ₃ mc	+4	2.56(4)	Shannon und Prewitt 1969
Li ₄ Mo ₃ O ₈	R-3m	+4	2.560(1)	Hibble et al. 1997
Na ₃ Fe ₂ Mo ₅ O ₁₆	P-3m1	+3 $\frac{2}{3}$	2.567(1)	Eigene Arbeit
LiZn ₂ Mo ₃ O ₈	R-3m	+3 $\frac{2}{3}$	2.578(1)	Torardi und McCarley 1985
Zn ₃ Mo ₃ O ₈	R-3m	+3 $\frac{1}{3}$	2.580(2)	Torardi und McCarley 1985
Na ₂ In ₂ Mo ₅ O ₁₆	P3m1	+4	2.6164(5)	Collins et al. 1989
LaMo ₂ O ₅	P6 ₃ /mmc	-----***	2.612(9) – 2.621(8)	Hibble et al. 1998

Tabelle 4.5: Strukturdaten für Verbindungen mit Mo₃O₁₃-Clustereinheiten. * Daten aus EXAFS-Studien, ** Die Struktur enthält Ketten von Mo₃O₁₃-Clustereinheiten verknüpft mit Ketten von Mo₂O₁₀ Clustereinheiten, * Diese Struktur enthält verknüpfte Mo₃O₁₃- und Mo₆O₁₈-Clustereinheiten. ¹Formale Oxidationsstufe von Mo innerhalb der Mo₃O₈-Schicht.**

Die Kristallstruktur von Na₃Fe₂Mo₅O₁₆ ist eng verwandt mit den bereits bekannten Strukturen von Na₂In₂Mo₅O₁₆ und Pb₃V₂Mn₅O₁₆. In Na₂In₂Mo₅O₁₆ wurde eine unerwartet große Mo-Mo-Bindungslänge, 2.62 Å, beobachtet (Collins et al 1989). Zusammen mit der vorgeschlagenen nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe und den Leerstellen im Na(2)- und Na(3)-Untergitter

deutet dies darauf hin, daß die korrekte Einheitszelle von $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ in c -Richtung wahrscheinlich zu verdoppeln ist. Dies führt zu der Raumgruppe $P-3m1$, weiterhin zu voll besetzten Na-Lagen und einer $\text{Na}_3\text{In}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ -Stöchiometrie, isotyp zu $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$. Folglich würde die formale Oxidationszahl des Mo innerhalb der Mo_3O_8 -Schichten $+3\frac{2}{3}$ betragen. Die beobachtete Metall-Metall-Bindungslänge unterstützt diese Betrachtung. Sie wäre zwar weiterhin überdurchschnittlich groß, aber stimmiger zu der niedrigeren formalen Oxidationsstufe des Mo.

Phase	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
$\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$	5.7366(6)	5.7366(6)	22.038(3)	90.0	90.0	120.0
$\text{Na}_2\text{In}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$	5.7856(8)	5.7856(8)	11.266(1)	90.0	90.0	120.0
$\text{Pb}_3\text{V}_2\text{Mn}_5\text{O}_{16}$	5.754(2)	5.754(2)	11.475(5)	90.0	90.0	120.0

Tabelle 4.6: Vergleich der Zellmetrik von $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$, Raumgruppe $P-3m1$, $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ (Collins et al 1989), Raumgruppe $P3m1$ und $\text{Pb}_3\text{Mn}_2\text{V}_5\text{O}_{16}$ (Henry et al. 2002), Raumgruppe $P-3m1$.

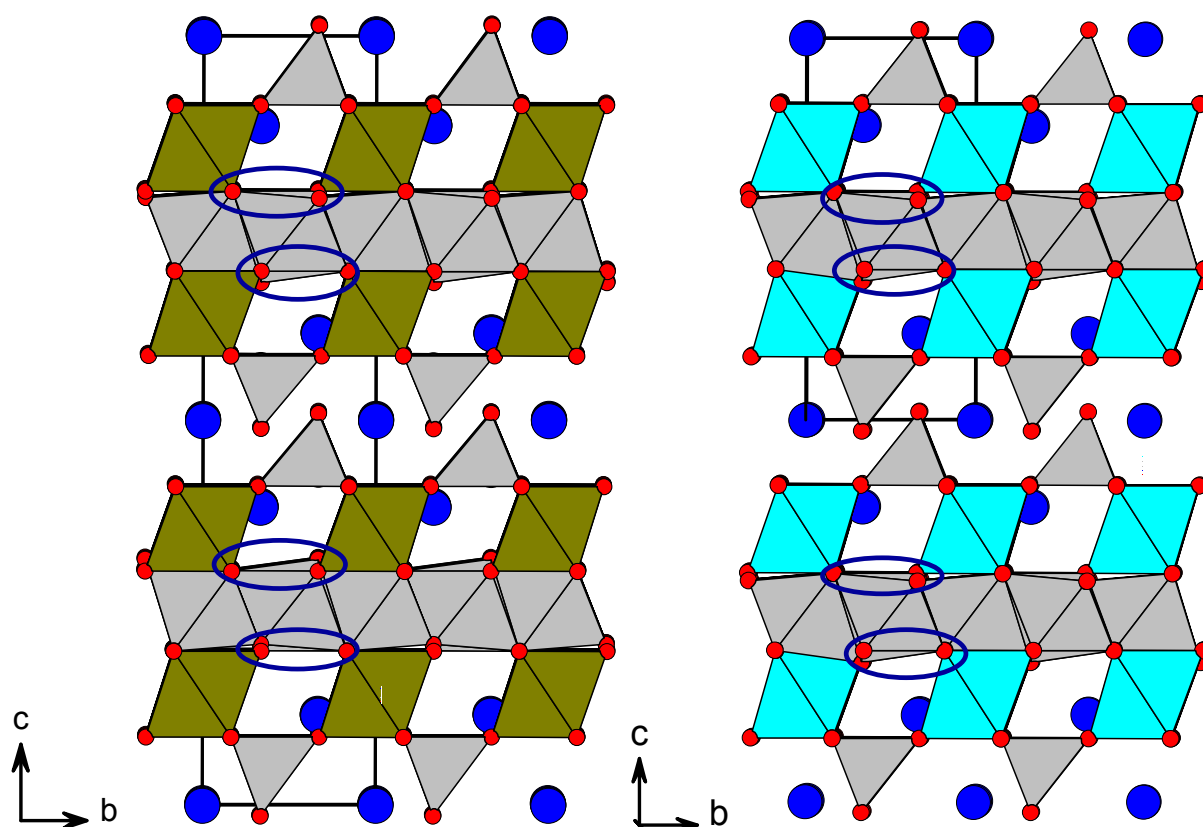


Abbildung 4.15: Vergleich der Strukturen von $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ (links) und $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ (Collins et al 1989) (rechts). Im $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ betragen die Besetzungszahlen der Na-Lagen 1.0 für Na(1), 0.6 für Na(2) und 0.4 für Na(3). Dies führt zur Isotypie der beiden Strukturen trotz unterschiedlicher Stöchiometrie. Die Unterschiede zwischen der zentrosymmetrischen Struktur (links) und der azentrischen Struktur (rechts) sind durch Markierungen hervorgehoben.

Im Gegensatz zu den bisher in diesem Abschnitt beschriebenen Molybdänoxidverbindungen, handelt es sich bei dem $\text{Pb}_3\text{V}_2\text{Mn}_5\text{O}_{16}$ bzw. $\text{Pb}_3\text{Mn}_2(\text{VO}_4)_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ um ein Manganat mit Mn_3O_8 -Schichten (Henry et al. 2002) ähnlich den Mo_3O_8 -Schichten in $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$. Allerdings gibt es innerhalb der Mn_3O_8 -Schicht keine den Mo_3O_{13} vergleichbaren Cluster-einheiten, die miteinander kantenverknüpft sind, sondern die Mn-Mn-Bindungsabstände in der Schicht betragen alle 2.88 Å.

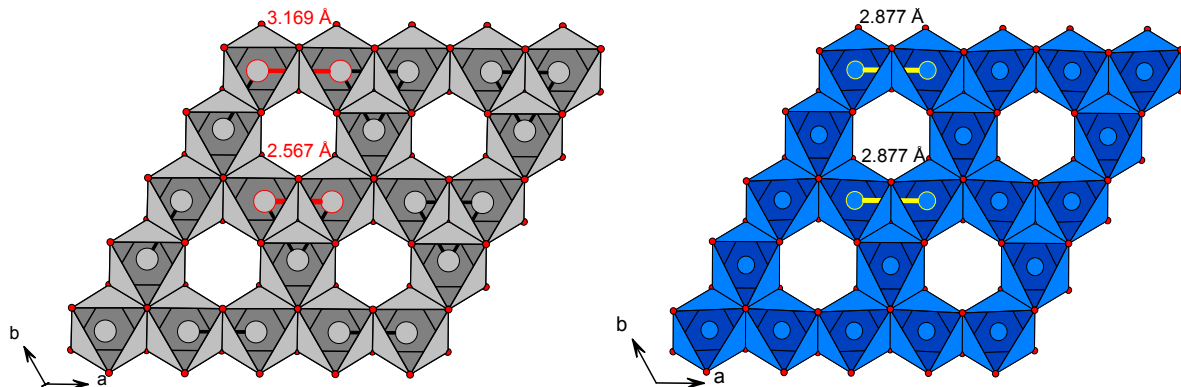


Abbildung 4.16: Vergleich zwischen der Mo_3O_8 -Schicht in $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ (links) und der Mn_3O_8 -Schicht in $\text{Pb}_3\text{V}_2\text{Mn}_5\text{O}_{16}$ (Henry et al. 2002) (rechts).

In der Literatur werden diese Mn_3O_8 -Schichten als Kagomé-Gitter bezeichnet und unter diesem Namen erstmals für die Spinellstruktur beschrieben (Ward 1959). Die Mn-Valenzen sind je Atomlage unterschiedlich: Während in den Mn_3O_8 -Schichten Mn(IV) vorliegt, wird in den $[\text{MnO}_6]$ -Oktaedern zwischen den Clusterschichten, welche den $[\text{FeO}_6]$ -Oktaedern in $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ entsprechen, Mn(II) angenommen. Die $[\text{VO}_4]$ -Tetraeder zwischen den Clusterschichten entsprechen den $[\text{MoO}_4]$ -Tetraedern in $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$. Im Vergleich zu $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ ist in $\text{Pb}_3\text{V}_2\text{Mn}_5\text{O}_{16}$ die c-Achse halbiert. Die vollbesetzten Atomlagen und EDX-Analysen an Einkristallen sprechen für die korrekte Bestimmung von Stöchiometrie und Kristallstruktur.

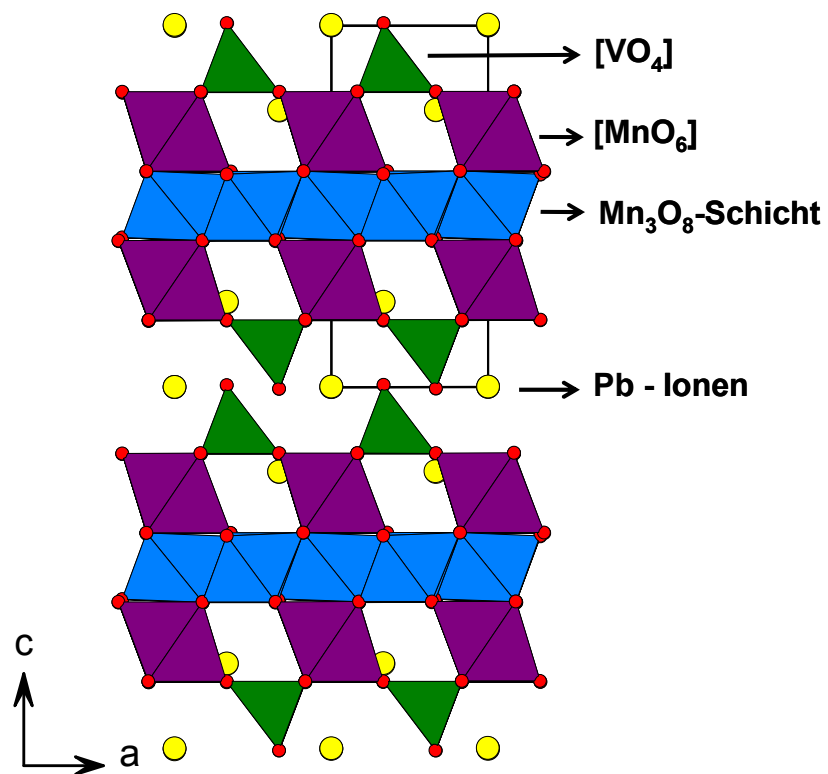


Abbildung 4.17: Kristallstruktur von $\text{Pb}_3\text{V}_2\text{Mn}_5\text{O}_{16}$ (Henry et al. 2002), Raumgruppe P-3m1.

