

## Koexistenzbeziehungen, Darstellung und Eigenschaften ternärer Phasen im System Cu/Mo/O

U. Steiner, W. Reichelt\* und H. Oppermann

Dresden, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Dezember 1995.

*Professor Paul Hagenmüller zum 75. Geburtstag gewidmet*

**Inhaltsübersicht.** Das Phasendiagramm des ternären Systems Cu/Mo/O wurde für 773 K aufgestellt. Die ternären Verbindungen  $\text{CuMoO}_4$ ,  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ ,  $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  und  $\text{Cu}_x\text{MoO}_3$  sind unter diesen Bedingungen thermodynamisch stabil. Die Phasenbreite von  $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  beträgt maximal  $x = 0,1 - 0,2$ . Einkristalle von  $\text{CuMoO}_4$  und  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$

konnten durch chemische Transportreaktionen mit den Transportmitteln  $\text{TeCl}_4$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{Br}_2$  dargestellt werden. Die Transportergebnisse wurden mit den Resultaten thermochemischer Modellrechnungen verglichen. Die Zersetzung von  $\text{CuMoO}_4$  und  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  wurde mit Druckmessungen und DTA/TG-Untersuchungen beschrieben.

## Coexistence Relations, Preparation and Properties of Ternary Compounds in the System Cu/Mo/O

**Abstract.** The phase diagram of the ternary system Cu/Mo/O is presented at 773 K. The compounds  $\text{CuMoO}_4$ ,  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ ,  $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , and  $\text{Cu}_x\text{MoO}_3$  are found to be thermodynamically stable. The homogeneity range of  $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  runs to  $x = 0.1 - 0.2$ . Single crystals of  $\text{CuMoO}_4$  and  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  were grown by chemical transport reactions with  $\text{TeCl}_4$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ , and  $\text{Br}_2$  as transport agent. The results

were compared with thermochemical calculations. The decomposition of  $\text{CuMoO}_4$  and  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  was investigated with thermal analysis and decomposition pressure measurements.

**Keywords:** Copper molybdate; phase diagram; chemical transport reaction; thermal decomposition

### Einleitung

Die Angaben zu allen bisher im System Cu/Mo/O in der Literatur beschriebenen ternären Oxide sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Das Phasendiagramm des Systems Cu/Mo/O wurde von Machej und Ziolkowski nur im Teilbereich  $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{MoO}_3$  untersucht [1].

Einkristalle der genannten Verbindungen wurden bisher aus der Schmelze [11, 12] oder hydrothermal [6, 8, 9] erhalten. Untersuchungen zum chemischen Transport dieser Phasen sind aus der Literatur nicht bekannt. Die Abhängigkeit der Zersetzungstemperatur von  $\text{CuMoO}_4$  und  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  vom Sauerstoffpartialdruck beobachteten Nassau und Shiever [13], erste quantitative Untersuchungen hierzu wurden von Machej und Ziolkowski [14] durchgeführt.

In der vorliegenden Arbeit soll der Phasenbestand und das Phasendiagramm des Systems Cu/Mo/O bei einer Temperatur von 773 K vorgestellt werden und über Untersuchungen zum chemischen Transport und Messungen

des Sauerstoffzerstörungsdruckes von  $\text{CuMoO}_4$  und  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  berichtet werden.

### Phasen und Phasendiagramm des Systems Cu/Mo/O bei 773 K

Zur Ermittlung der Koexistenzbeziehungen des Phasendiagrammes des Systems Cu/Mo/O wurden homogenisierte Proben aus  $\text{CuO}$ ,  $\text{MoO}_3$  und  $\text{Cu}$  getempert. Die Auswahl der Probenzusammensetzungen erfolgte so, daß jedes der aufgefundenen Koexistenzgebiete durch mindestens zwei Proben gesichert ist. Um das Auftreten von Flüssigphasen zu vermeiden, wurde eine Temperatur von 773 K gewählt. Die Phasenanalyse erfolgte durch Röntgenpulverdiffraktometrie und IR-Spektroskopie.

Auf dem quasibinären Schnitt  $\text{CuO}-\text{MoO}_3$  konnte die Existenz und Koexistenz der ternären Phasen  $\text{CuMoO}_4$  und  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  bestätigt werden. In Übereinstimmung mit Machej und Ziolkowski [1] gibt es keine Hinweise für die Existenz einer Phase  $\text{Cu}_2\text{MoO}_5$  [13]. Während Einwaagen von  $\text{CuO}$  und  $\text{MoO}_3$  im Verhältnis 1:1, die an

**Tabelle 1** Verbindungen im System Cu/Mo/O nach Literaturangaben

Verbindung	Charakterisierung	Jahr	Literatur
CuMoO <sub>4</sub>	Einkristallstrukturbestimmung	1968	[2]
Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	Einkristallstrukturbestimmung	1971	[3]
Cu <sub>x</sub> MoO <sub>3</sub> (x = 0,185)	Einkristallstrukturbestimmung	1994	[10]
Cu <sub>4-x</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (x = 0,15)	Einkristallstrukturbestimmung	1971	[4]
Cu <sub>4-x</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (x = 0,0–0,4)	Röntgenpulverdiffraktometrie, Phasenumwandlung in $\beta$ -Cu <sub>4-x</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub> bei $\approx$ 800 K	1980	[1]
Cu <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	Röntgenpulverdiffraktometrie	1980	[1]
Cu <sub>4</sub> Mo <sub>6</sub> O <sub>20</sub>	Einkristallstrukturbestimmung	1986	[9]
Cu <sub>4</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>17</sub>	Einkristallstrukturbestimmung	1985	[5]
	Einkristallstrukturbestimmung	1986	[6]
Cu <sub>6</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	Einkristallstrukturbestimmung, Röntgenbeugungsdiagramm identisch mit Cu <sub>6</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	1985	[7]
	Einkristallstrukturbestimmung	1986	[8]
Cu <sub>6</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	Röntgenpulverdiffraktometrie	1980	[1]

der Luft getempert wurden, phasenreines CuMoO<sub>4</sub> ergeben, erhält man bei entsprechenden Einwaagen im Verhältnis 3 : 2 dreiphasige Gemenge, die nach dem Ergebnis der Phasenanalyse als Hauptphase CuMoO<sub>4</sub> und als Nebenphasen Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> und CuO enthalten. Führt man diese Synthese in einer evakuierten Quarzglasampulle durch, werden nahezu einphasige Proben von Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> erhalten. Mit den Ausgangsstoffen CuMoO<sub>4</sub> und CuO gelingt die einphasige Synthese von Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> auch an Luft.

Die röntgenographische und IR-spektroskopische Phasenanalyse der Temperproben auf dem quasibinären Schnitt Cu<sub>2</sub>O—MoO<sub>3</sub> ergab die Existenz zweier ternärer Phasen, die als die in der Literatur [5–8] beschriebenen Verbindungen Cu<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>17</sub> und Cu<sub>6</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>18</sub> identifiziert werden konnten. Die von Machej und Ziolkowski [1] angenommene Verbindung Cu<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> existiert nicht. Die für Cu<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> angegebenen Röntgendaten und IR-Spektren [1] stimmen mit denen der Phase Cu<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>17</sub> überein. Gemenge der formalen Zusammensetzung „Cu<sub>6</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>15</sub>“ zeigten nach der Temperung die Phase Cu<sub>6</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>18</sub> und Spuren von Cu<sub>2</sub>O. Das bestätigt die Ergebnisse von Koop und Müller-Buschbaum [7]. Bei 773 K

getemperte Gemenge von CuO, Cu und MoO<sub>3</sub> entsprechend der Zusammensetzung Cu<sub>6</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>18</sub> bzw. Cu<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>17</sub> zeigten röntgenographisch die phasenreinen ternären Verbindungen. Eine Probe der formalen Zusammensetzung „Cu<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub>“ enthält Cu<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>17</sub> und MoO<sub>3</sub>. Die hydrothermal synthetisierte Verbindung Cu<sub>4</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>20</sub> [9] konnte unter unseren Synthesebedingungen nicht erhalten werden. Die Schmelzpunkte der Phasen Cu<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>17</sub> und Cu<sub>6</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>18</sub> wurden durch DTA-Untersuchungen in Reinststickstoff bestimmt. Sie betragen 823 K für Cu<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>17</sub> bzw. 791 K für Cu<sub>6</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>18</sub> und sind damit etwas niedriger als die Literaturangaben (831 K [6] bzw. 798 K [8]).

Zur Ermittlung eines möglichen Homogenitätsgebietes der nichtstöchiometrischen Phase Cu<sub>4-x</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> wurden Gemenge aus CuO, Cu und MoO<sub>3</sub> mit Zusammensetzungen entsprechend x = 0,0 bis x = 0,5 bei 773 K getempert. Die Ergebnisse der Phasenanalyse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Existenz einer partiell besetzten Kupferposition in dieser Phase [4] läßt ein Homogenitätsgebiet bezüglich des Kupfergehalts erwarten. Im Gegensatz zu Angaben der Literatur (x = 0,10 bis 0,40 [1]) kann diese vermutete Phasenbreite auf etwa x = 0,10 bis 0,20 eingegrenzt werden. Die Proben mit x > 0,20 sind Dreiphasengemenge entsprechend den ermittelten Koexistenzdreiecken (vergleiche Abbildung 1 b).

**Tabelle 2** Ergebnisse der Phasencharakterisierung von Temperprodukten der Ausgangszusammensetzungen Cu<sub>4-x</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (x = 0,0–0,5), T = 773 K

x	mit Pulverdiffraktometrie	mit IR-Spektroskopie
0,00	Cu <sub>4-x</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , Cu <sub>2</sub> O	Cu <sub>4-x</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
0,10	Cu <sub>4-x</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	Cu <sub>4-x</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
0,15	Cu <sub>4-x</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	Cu <sub>4-x</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
0,20	Cu <sub>4-x</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	Cu <sub>4-x</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , (Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> )
0,25	Cu <sub>4-x</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	Cu <sub>4-x</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
0,30	Cu <sub>4-x</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	Cu <sub>4-x</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
0,35	Cu <sub>4-x</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> , Cu <sub>4</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>17</sub>	Cu <sub>4</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>17</sub> , Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> , Cu <sub>4-x</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
0,40	Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> , Cu <sub>4</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>17</sub>	Cu <sub>4</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>17</sub> , Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
0,50	Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> , CuMoO <sub>4</sub> , Cu <sub>4</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>17</sub>	Cu <sub>4</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>17</sub> , Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> , CuMoO <sub>4</sub>

DTA-Aufnahmen einer röntgenographisch phasenreinen Probe von Cu<sub>4-x</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> mit x = 0,15 zeigen zwei endotherme Signale bei 810 K und 925 K. Dabei stellt das erste Signal die Zersetzung in Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, Cu<sub>6</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>18</sub> und Cu<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>17</sub> und gleichzeitiges Schmelzen dar, das zweite das Schmelzen von Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. In einer bei 903 K getemperten und abgeschreckten Probe kann kein Cu<sub>4-x</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> nachgewiesen werden. Für eine von Machej und Ziolkowski [1] angenommene Umwandlung in eine Hochtemperaturmodifikation  $\beta$ -Cu<sub>4-x</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> bei 798 K gibt es keine Hinweise.

In den Abbildungen 1a–c ist das aus den Untersuchungsergebnissen erhaltene Phasendiagramm des Systems Cu/Mo/O bei 773 K dargestellt. Die Abbildung 1c zeigt die Koexistenzbeziehungen der Verbindung  $\text{Cu}_x\text{MoO}_3$ . Anhand der Temperversuchen von Zusammensetzungen in diesem Gebiet des Phasendiagrammes konnte ein weiteres kupferärmeres ternäres Kupfermolybdat der etwaigen Zusammensetzung  $\text{Cu}_y\text{MoO}_{3-z}$  in Koexistenz mit  $\text{Cu}_x\text{MoO}_3$  und  $\text{MoO}_2$  nachgewiesen werden. Die Bestim-

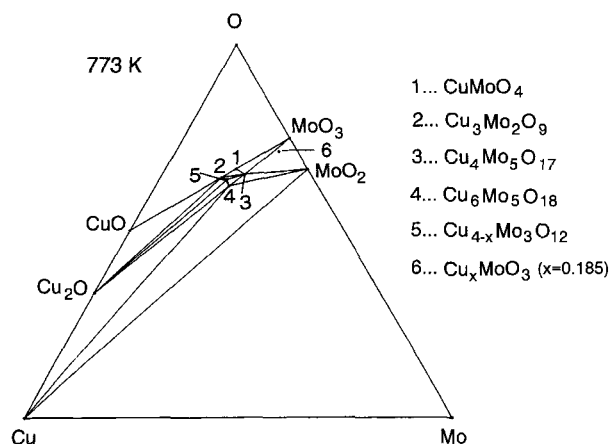


Abb. 1a Phasendiagramm des Systems Cu/Mo/O bei einer Temperatur von 773 K

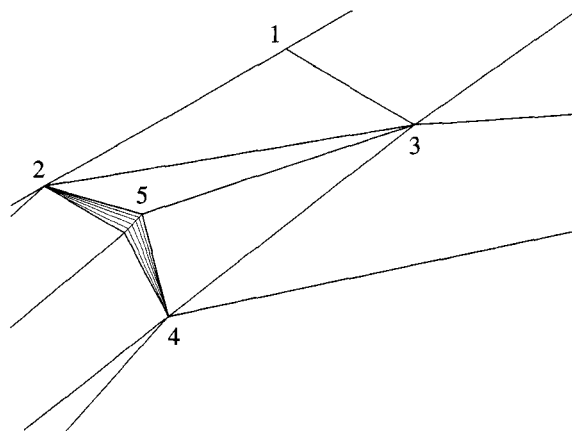


Abb. 1b Vergrößerter Ausschnitt des Phasendiagramms des Systems Cu/Mo/O

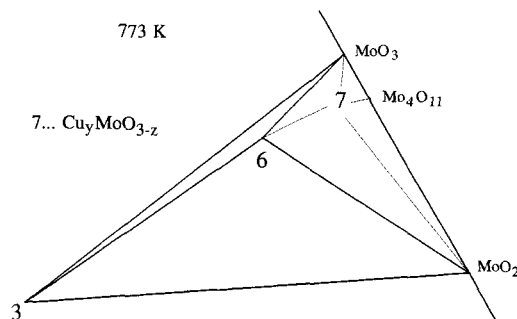


Abb. 1c Koexistenzbeziehungen der Phase  $\text{Cu}_x\text{MoO}_3$

mung des Kupfergehalts erfolgte durch Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA), diese Untersuchungen weisen auf einen y-Wert von etwa 0,05 hin.

Zuverlässige Angaben zu den Phasenverhältnissen des binären Systems Mo—O im Bereich zwischen  $\text{MoO}_2$  und  $\text{MoO}_3$  unterhalb 873 K sind aus der Literatur nicht bekannt. Die Temperungen bei 673 K erbrachten unter den beschriebenen Synthesebedingungen nur die Existenz der monoklinen Modifikation von  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ .

#### Zum Chemischen Transport von $\text{CuMoO}_4$ und $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$

Der Chemische Transport der sauerstoffreichsten ternären Verbindungen des Systems Cu/Mo/O wurde mit den Transportmitteln  $\text{TeCl}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  und  $\text{I}_2$  durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Alle Versuche wurden einheitlich bei einer Auflösungstemperatur von 1023 K vorgenommen. In Fällen gemeinsamen Transports von  $\text{CuMoO}_4$  und  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  wurde nur eine summarische Transportrate angegeben.

$\text{CuMoO}_4$  konnte mit den Transportmitteln  $\text{TeCl}_4$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$  bei 973 bzw. 873 und mit  $\text{Br}_2$  bei 973 K mit z. T. großen Transportraten einphasig abgeschieden werden. Beim Transport von  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  wurde zumeist die gemeinsame Abscheidung von  $\text{CuMoO}_4$  und  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  beobachtet. Die Kristalle der beiden Phasen befanden sich in diesen Fällen an verschiedenen Stellen des Abscheidungsraumes, was für eine empfindliche Temperaturabhängigkeit des Abscheidungsverhaltens spricht. Mit  $\text{I}_2$  wurde kein Chemischer Transport beobachtet.

Tabelle 3 Zusammenstellung der Ergebnisse der Transportexperimente

Transport- vorgelegter Bodenkörper $\text{CuMoO}_4$ , $T_2 = 1023$ K			vorgelegter Bodenkörper $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ , $T_2 = 1023$ K		
mittel					
	Abgeschiedene Phase bei $T_1$ (Rate in mg/h)			Abgeschiedene Phase bei $T_1$ (Rate in mg/h)	
	$T_1 = 973$ K	$T_1 = 873$ K		$T_1 = 973$ K	$T_1 = 873$ K
$\text{TeCl}_4$	$\text{CuMoO}_4$ (2,0)	$\text{CuMoO}_4$ (5,0)		$\text{CuMoO}_4$ (0,5)	$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ , $\text{CuMoO}_4$ (10,0)
$\text{Cl}_2$	$\text{CuMoO}_4$ (10,0)	$\text{CuMoO}_4$ (15,0)		$\text{CuMoO}_4$ , $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (5,5)	$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ , $\text{CuMoO}_4$ (4,5)
$\text{HCl}$	$\text{CuMoO}_4$ (1,0)	$\text{CuMoO}_4$ (6,0)		$\text{CuMoO}_4$ , $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (1,0)	$\text{CuMoO}_4$ , $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (4,0)
$\text{Br}_2$	$\text{CuMoO}_4$ (3,2)	$\text{CuMoO}_4$ , $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (1,0)		$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (1,0)	$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (0,3)
$\text{I}_2$	kein Chemischer Transport			kein Chemischer Transport	

Die Transportprodukte fallen im Abscheidungsraum als grüne, durchscheinende ( $\text{CuMoO}_4$ ) bzw. als dunkelbraune ( $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ), zumeist gut ausgebildete Kristalle von bis zu 1 cm Länge an (Abbildungen 2 und 3).



**Abb. 2** Typische Kristallformen beim Transport von  $\text{CuMoO}_4$ , Transportmittel  $\text{TeCl}_4$ ,  $T_2 = 1023 \text{ K}$ ,  $T_1 = 873 \text{ K}$ ,  $V = 10 \times$

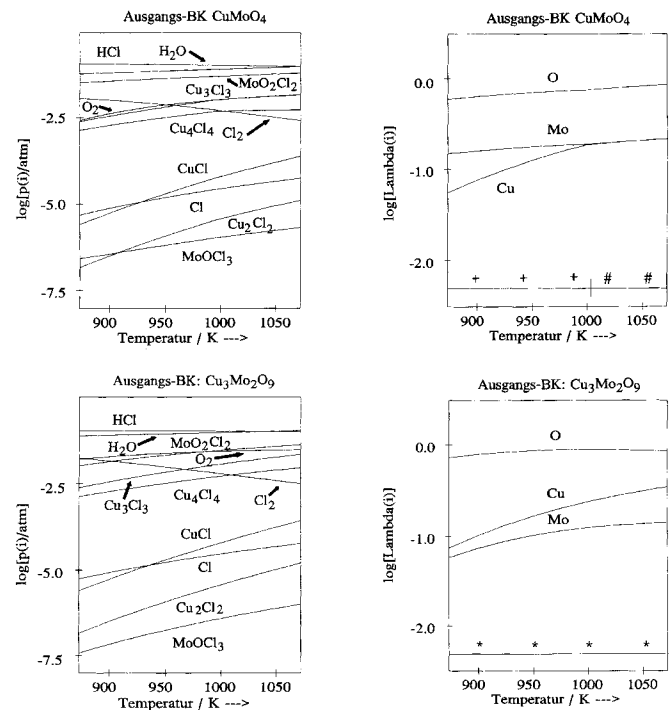


**Abb. 3** Typische Kristallformen beim Transport von  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ , Transportmittel  $\text{TeCl}_4$ ,  $T_2 = 1023 \text{ K}$ ,  $T_1 = 873 \text{ K}$ ,  $V = 10 \times$

Um Aussagen über die Transportwirksamkeit der Gasphasenspezies beim Transport von  $\text{CuMoO}_4$  und  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  zu erhalten und zur Voraussage des Transportverhaltens mit unterschiedlichen Transportmitteln wurden Rechnungen für den sauerstoffreichsten quasibinären Schnitt  $\text{CuO}-\text{MoO}_3$  mit dem Programm GMIN [19] durchgeführt. Die theoretische Beschreibung des Chemischen Transports erfolgte analog zu der des Systems  $\text{Mn/Mo/O}$  [15].

Die Ergebnisse der Rechnungen sind am Beispiel des Transports mit  $\text{HCl}$  in Abbildung 4 für die Ausgangsbodenkörper  $\text{CuMoO}_4$  und  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  dargestellt. Die dominierenden Gasspezies über beiden Phasen sind neben  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  für Molybdän  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  und für Kupfer  $(\text{CuCl})_3$  und  $(\text{CuCl})_4$ , deren Partialdruck mit steigender Temperatur zunimmt. Sauerstoff ist als  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  und als  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  am Transport beteiligt.  $\text{CuCl}$ ,  $\text{Cl}$ ,

$(\text{CuCl})_2$  und  $\text{MoOCl}_3$  spielen für den Transport eine untergeordnete Rolle.

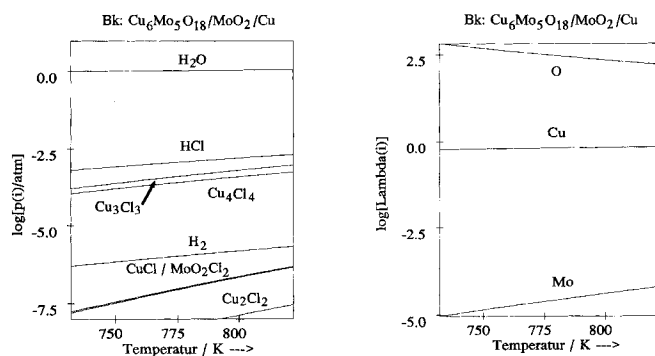


**Abb. 4** Gasphasenzusammensetzung und -löslichkeit für die Bodenkörper  $\text{CuMoO}_4$  und  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ , Transportmittel  $\text{HCl}$  ( $n_{\text{HCl}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ), berechneter Bodenkörper im Auflösungsraum: +  $\text{CuMoO}_4/\text{CuCl, fl}$ , #  $\text{CuMoO}_4$ , \*  $\text{CuMoO}_4/\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{CuCl, fl}$

Wie anhand der Gasphasenlöslichkeit über  $\text{CuMoO}_4$  gezeigt werden kann, tritt bei der gewählten Transportmittelmenge von  $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol HCl}$  erst oberhalb etwa  $1000 \text{ K}$  kongruente Auflösung des Bodenkörpers auf. Unterhalb dieser Temperatur und bei  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  im gesamten dargestellten Temperaturbereich wird der Sättigungsdampfdruck von Kupferchlorid überschritten, und es erfolgt Abscheidung von  $\text{CuCl, fl}$ . Als Konsequenz kommt es zur Verschiebung des  $\text{Cu/Mo}$ -Molverhältnisses in der Gasphase in Richtung  $\text{Mo}$  und der Bodenkörper wird zweiphasig. Da die in der Rechnung verwendete Transportmittelmenge etwa eine Größenordnung unter der bei den Transportversuchen verwendeten Mengen liegt, mußte stets mit Abscheidung von  $\text{CuCl, fl}$  gerechnet werden. Kondensiertes  $\text{CuCl}$  konnte sowohl optisch als auch röntgenographisch beobachtet werden. Als Folge der inkongruenten Auflösung wurde in Transportrückständen von  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ -Bodenkörpern auch  $\text{CuMoO}_4$  nachgewiesen. Bei Vorgabe von  $10^{-5} \text{ mol HCl}$  kommt es im untersuchten Temperaturbereich ( $873 \text{ K}-1023 \text{ K}$ ) nicht zur Kondensation von  $\text{CuCl}$ . Die Dosierung von  $10^{-5} \text{ mol HCl}$  ist aber experimentell problematisch. Bezüglich der  $\text{CuCl}$ -Kondensation gilt die gleiche Aussage auch für einen  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ -Bodenkörper im Auflösungsraum. Beim  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ -Transport ergibt jedoch bereits die Aus-

bildung der Gasphase ohne Kondensation von CuCl eine inkongruente Auflösung des Bodenkörpers. Der resultierende Bodenkörper enthält neben der Hauptphase  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  geringe Anteile von  $\text{CuMoO}_4$ , was im Transportfall zur gleichzeitigen Abscheidung beider Phasen führt. Will man diese Erscheinung vermeiden, so muß ein Überschuß an Sauerstoff zugegeben werden. Nach entsprechenden Berechnungen führt die Zugabe von  $10^{-4}$  mol O unter den beschriebenen Bedingungen zu einem einphasigen Bodenkörper  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  im Auflösungsraum und zu einem einphasigen Transport von  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Die berechnete Transportrate beträgt unter diesen Bedingungen jedoch nur 0,1–0,2 mg/h. Die Ergebnisse der Rechnungen zeigen für alle untersuchten Transportmittel im Rahmen der zu erwartenden Genauigkeit gute Übereinstimmung mit den Experimenten. Für das Transportmittel  $\text{I}_2$  wird kein Chemischer Transport berechnet. Hier ist die Gasphasenlöslichkeit von Cu und Mo zu gering.

Berechnungen des Transportverhaltens für die sauerstoffärmeren ternären Phasen zeigen, daß durch den niedrigen Sauerstoffkoexistenzdruck trotz ausreichender Flüchtigkeit der Kupferhalogenide [17] kein Transport bei Abscheidungstemperaturen bis 823 K zu erwarten ist. Wie Rechnungen zur Gasphasenzusammensetzung und -löslichkeit beim Transport mit HCl im Koexistenzgebiet  $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}/\text{MoO}_2/\text{Cu}$  (Abbildung 5) zeigen, ist die Gasphasenlöslichkeit von Molybdän in diesem Gebiet des Phasendiagrammes zu gering. Aufgrund des niedrigen Sauerstoffkoexistenzdruckes sind die Partialdrücke der für den Chemischen Transport des Molybdäns maßgeblichen Molybdänoxidhalogenide stark erniedrigt.



**Abb. 5** Gasphasenzusammensetzung und -löslichkeit im Koexistenzgebiet  $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}/\text{MoO}_2/\text{Cu}$ , Transportmittel HCl ( $n_{\text{HCl}} = 10^{-4}$  mol)  
Ausgangsbodenkörper und berechneter Bodenkörper im Auflösungsraum:  $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}/\text{MoO}_2/\text{Cu}$

### Zur thermischen Zersetzung von $\text{CuMoO}_4$ und $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$

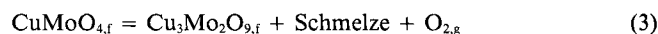
Zur Ermittlung der Zersetzungsgleichgewichte wurden Messungen des Zersetzungsdruckes mit einem Membrannullmanometer durchgeführt. Dabei konnte bei Vorlage

der reinen Phasen ein linearer Zusammenhang zwischen  $\log(p[\text{O}_2])$  und  $1/T$  im Temperaturbereich zwischen 1040 K und 1120 K bei  $\text{CuMoO}_4$  und zwischen 1050 K und 1150 K bei  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  gemessen werden (Abbildung 6):

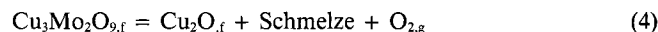
$$\lg(p[\text{O}_2]/\text{bar}, \text{CuMoO}_4) = 29.04 \pm 0.97 - (32590 \pm 1050)/T \quad (1)$$

$$\lg(p[\text{O}_2]/\text{bar}, \text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9) = 22.63 \pm 0.36 - (26170 \pm 400)/T \quad (2)$$

Messungen an zweiphasigen Proben auf den quasibinären Schnitten  $\text{CuMoO}_4\text{—Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  und  $\text{CuMoO}_4\text{—Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$  ergaben eine Abhängigkeit entsprechend Gleichung (1). Damit kann folgende Zersetzungsreaktion als gesichert angesehen werden:



Messungen zweiphasiger Proben auf dem quasibinären Schnitt  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9\text{—Cu}_2\text{O}$  ergaben eine Abhängigkeit entsprechend Gleichung (2). Damit kann für  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  folgende Zersetzungsreaktion angenommen werden:



Die Zersetzung von  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  ist im Rahmen unserer Meßgenauigkeit vollständig reversibel, da bei langsamer Abkühlung der Sauerstoff vollständig wieder aufgenommen wird. Die Zersetzungsprodukte von  $\text{CuMoO}_4$  nehmen dagegen bei Abkühlung nur einen Teil des abgegebenen Sauerstoffs wieder auf.

Aus den Ergebnissen der Druckmessungen können die Zersetzungstemperaturen unter definierten Sauerstoffpartialdrücken berechnet werden. Als Zersetzungstemperatur wird die Temperatur, bei der der nach Gleichung (1) bzw. (2) berechnete Zersetzungsdruck größer als der herrschende Sauerstoffpartialdruck wird, angenommen.

Die Ergebnisse für 1,013 bar Sauerstoff- bzw. Luftatmosphäre (0,213 bar  $\text{O}_2$ ) sind in Tabelle 4 den mittels DTA/TG-Messungen erhaltenen Angaben der Literatur gegenübergestellt. Zum Vergleich sind zusätzlich die Ergebnisse eigener an einphasigen Pulverproben durchgeführter DTA/TG-Untersuchungen angeführt. Diese Untersuchungen zeigten im Falle von  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  reproduzierbar mehrere eng benachbarte DTA-Signale. Das kann als Hinweis auf einen über metastabile Zwischenstufen verlaufenden Zersetzungsmechanismus gewertet werden. Als Zersetzungstemperatur wurde in Tabelle 4 die Temperatur des ersten signifikanten Signals angegeben.

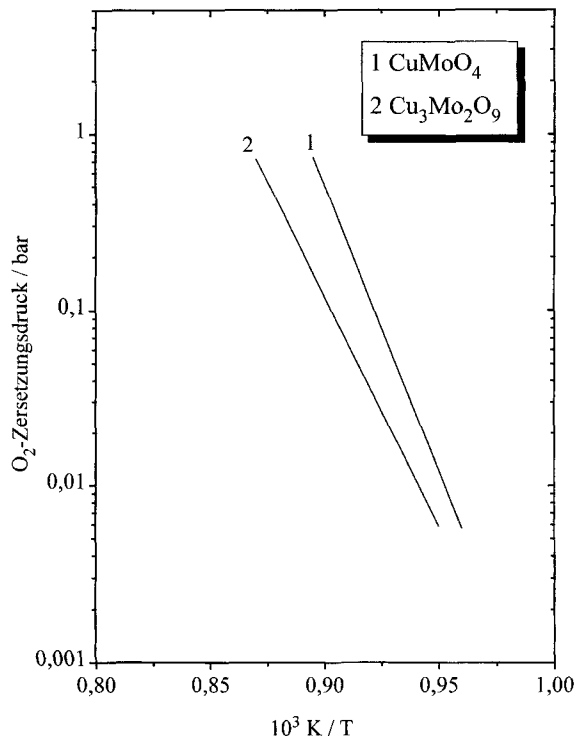
Die erhaltenen Anstiege der Ausgleichsgeraden, Gleichung (1) und (2), sind deutlich steiler als die nach den Angaben von Machej und Ziolkowski [14] berechneten. Mit den gefundenen Werten ergibt sich eine bessere Übereinstimmung zwischen Druckmessungen und DTA/TG-Untersuchungen.

**Tabelle 4** Vergleich der ermittelten Zersetzungstemperaturen mit Literaturangaben

	Zersetzungs- temperatur (K)		Methode
	Luft	1,013 bar O <sub>2</sub>	
CuMoO <sub>4</sub>	1097	1122	berechnet aus Gleichung (1)
	1100	1121	DTA/TG, diese Arbeit
	1093	–	DTA/TG [14]
	1085	1108	DTA/TG [13]
Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	1123	1156	berechnet aus Gleichung (2)
	1133 <sup>a)</sup>	1164 <sup>a)</sup>	DTA/TG, diese Arbeit
	1128	–	DTA/TG [14]
	1113 <sup>b)</sup>	1153 <sup>b)</sup>	DTA/TG [13]

<sup>a)</sup> erstes signifikantes Signal

<sup>b)</sup> für die in [13] angenommene Verbindung Cu<sub>2</sub>MoO<sub>3</sub>

**Abb. 6** Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffzersetzungsdrukke über CuMoO<sub>4</sub> und Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>

### Experimentelles

Die Synthese der Proben zur Aufklärung der Phasenbeziehungen erfolgte durch Festkörperreaktion in evakuierten Quarzglasampullen. Die Untersuchungen zeigten, daß bei 773 K eine Gleichgewichtseinstellung in wenigen Stunden erfolgt, zur Sicherheit wurde 72 h getempert. Als Ausgangsmaterial fanden CuO (p. a., Berlin-Chemie), Cu (p. a.), MoO<sub>3</sub> (zur Reinigung an Luft umsublimiert) und Mo (p. a., Merck) Verwendung.

Die Charakterisierung erfolgte durch Röntgenpulverdiffraktometrie (URD, Cu—K $\alpha$ -Strahlung) und IR-Spektroskopie (KBr-Preßtechnik, Zeiss M 80). Dabei konnten IR-spektroskopisch z. T. geringe, röntgenographisch nicht beobachtbare Fremdphasenbeimengungen nachgewiesen werden. Die Identifi-

zierung der Phasen erfolgte durch Vergleich der gemessenen Röntgenbeugungsdiagramme mit den Angaben der in Tabelle 1 aufgeführten Literatur bzw. der gemessenen IR-Spektren mit den Daten in [1].

Die DTA-Untersuchungen wurden mit dem Gerät Netzsch STA 409 durchgeführt. Die Messungen erfolgten unter N<sub>2</sub>-Strom mit 1 K/min Aufheizgeschwindigkeit (Cu<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>17</sub>, Cu<sub>6</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>18</sub> und Cu<sub>4-x</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) bzw. unter Luft und O<sub>2</sub>-Strom mit 5 K/min (CuMoO<sub>4</sub>, Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>).

Die Transportuntersuchungen erfolgten in Quarzglasampullen in Zweizonenöfen. Als Ausgangsbodenkörper wurden einphasige, vorgetemperte Pulverproben der ternären Oxide eingesetzt. Die Dosierung der Transportmittel (10 bis 30 mg) erfolgte in kleinen Separatampullen. Nach Ablauf der Transportzeit (3 bis 6 d) wurden die heißen Ampullen in Wasser abgeschreckt.

Die Gesamtdruckmessungen wurden mit einem Membrannullmanometer [18] durchgeführt.

### Verwendete thermodynamische Daten

Die Daten der in die Rechnungen einbezogenen kondensierten ternären Phasen sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Nur für CuMoO<sub>4</sub> konnte auf Literaturangaben [20, 21] zurückgegriffen werden. Für die anderen Phasen wurden Schätzungen vorgenommen. Außerdem wurden Anpassungen der Daten so vorgenommen, daß die mit dem Programm GMIN berechneten koexistierenden Phasen im Bodenkörper mit dem Phasendiagramm (Abbildung 1) übereinstimmen. Transportberechnungen mit den unterschiedlichen Daten der Tabelle 5 ergeben keine prinzipiellen Unterschiede in den Ergebnissen der Rechnungen, wie sie in den Abbildungen 4 und 5 dargestellt sind.

Für die gasförmigen Kupferchloride und -bromide wurden die Angaben von Krabbes und Oppermann [17] verwendet, für die (CuI)<sub>x</sub> die Daten aus [20]. Die Daten der anderen kondensierten und gasförmigen Verbindungen wurden dem Standardwerk [16] sowie in einigen Fällen der Originalliteratur entnommen, weitere Literaturangaben hierzu sind in [15] zu finden.

**Tabelle 5** Thermodynamische Daten der ternären Phasen

	CuMoO <sub>4</sub>	Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	Cu <sub>6</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>18</sub>
$\Delta H_{R,298}^0$	–943,7 <sup>a,b)</sup>	–2055 <sup>a)</sup>	–4310 <sup>a)</sup>
kJ/mol	–911,7 [20] –912,3 [21]	–1999 <sup>b)</sup>	–4280 <sup>b)</sup>
$S_{298}^0$	120,4 <sup>a,b)</sup>	289 <sup>a)</sup>	690 <sup>a)</sup>
J/mol K	131,8 [20] 131,9 [21]	283 <sup>b)</sup>	666 <sup>b)</sup>
$C_{p,298}$	128,95 <sup>a,b)</sup>	309 <sup>a)</sup>	543 <sup>a)</sup>
J/mol K	117,27 [20]	309 <sup>b)</sup>	543 <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> für die Rechnungen verwendet

<sup>b)</sup> berechnet nach der Neumann-Kopp'schen Regel ( $\Delta S_{R,298}^0 = 0$  J/mol K,  $\Delta C_{p,R,298} = 0$  J/mol K für die Bildung aus den binären Oxiden) und mit dem Erfahrungswert  $\Delta H_{R,298}^0 = -40$  kJ/mol

Die Autoren danken Frau G. Kadner für die Messungen im Membrannullmanometer, Frau H. Wagner für die Durchführung von Transportexperimenten und Frau H. Dallmann für thermoanalytische Messungen.

## Literatur

- [1] *T. Machej, J. Ziolkowski*, J. Solid State Chem. **31** (1980) 135
- [2] *S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, P. B. Jamieson*, J. Chem. Phys. **48** (1968) 2619
- [3] *L. Kihlborg, R. Norrestam, B. Olivecrona*, Acta Crystallogr. **B27** (1971) 2066
- [4] *L. Katz, A. Kasenally, L. Kihlborg*, Acta Crystallogr. **B27** (1971) 2071
- [5] *M. Koop, Hk. Müller-Buschbaum*, Z. anorg. allg. Chem. **530** (1985) 7
- [6] *E. M. McCarron, J. C. Calabrese*, J. Solid State Chem. **62** (1986) 215
- [7] *M. Koop, Hk. Müller-Buschbaum*, Z. anorg. allg. Chem. **531** (1985) 140
- [8] *E. M. McCarron, J. C. Calabrese*, J. Solid State Chem. **62** (1986) 67
- [9] *A. Moini, R. Peascoe, P. B. Rudolf, A. Clearfield*, Inorg. Chem. **25** (1986) 3782
- [10] *U. Steiner, T. Morgenstern, W. Reichelt, H. Borrmann, A. Simon*, Z. anorg. allg. Chem. **620** (1994) 1905
- [11] *F. Kosek, J. Sommer, Z. Cimprl*, Collect. Czech. Chem. Commun. **32** (1967) 430
- [12] *K. Nassau, S. C. Abrahams*, J. Crystal Growth **2** (1968) 136
- [13] *K. Nassau, J. W. Shiever*, J. Am. Ceram. Soc. **52** (1969) 36
- [14] *T. Machej, J. Ziolkowski*, J. Solid State Chem. **31** (1980) 145
- [15] *W. Reichelt, H. Oppermann*, Z. anorg. allg. Chem. **620** (1994) 1463
- [16] *I. Barin, O. Knacke*, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New York 1973 und 1977
- [17] *G. Krabbes, H. Oppermann*, Z. anorg. allg. Chem. **435** (1977) 33
- [18] *H. Oppermann, G. Stöver, E. Wolf*, Z. anorg. allg. Chem. **410** (1974) 179
- [19] *K.-H. Sommer, D. Selbmann, G. Krabbes*, Wissenschaftliche Berichte Nr. 28, AdW der DDR, ZFW Dresden 1984
- [20] *I. Barin*, Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, Weinheim 1989
- [21] *V. P. Glushko*, Termitscheskije Konstanti Weschtschestw, Moskau 1974

Anschr. d. Verf.:

Doz. Dr. W. Reichelt, Dipl.-Chem. U. Steiner,  
Prof. Dr. H. Oppermann  
Institut für Anorganische Chemie  
der Technischen Universität Dresden  
Mommßenstraße 13  
D-01062 Dresden