

## **BaCu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: Eine Variante des SrNi<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Typs, mit Cu<sup>2+</sup> in 4+1+1-Koordination**

R. VOGT und Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM\*

Kiel, Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität

**Inhaltsübersicht.** BaCu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> wurde mit Hilfe von Feststoffreaktionen dicht unterhalb des Schmelzpunktes des Reaktionsgemenges: BaCO<sub>3</sub>, CuO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erhalten. Die isolierten tiefroten Einkristalle führen zur tetragonalen Raumgruppe D<sub>2d</sub><sup>12</sup>–I4̄2d, a = 12,744; c = 8,148 Å; Z = 8. Die Kristallstruktur von BaCu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ist eng mit dem SrNi<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Typ verwandt. Die größten Unterschiede betreffen die Kupferkoordination durch Sauerstoff.

### **BaCu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: A Variant of the SrNi<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Type with Cu<sup>2+</sup> in 4+1+1 Coordination**

**Abstract.** BaCu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> was prepared by solid state reactions below the melting point of the reaction mixture: BaCO<sub>3</sub>, CuO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. The isolated deep red single crystals lead to tetragonal symmetry: space group D<sub>2d</sub><sup>12</sup>–I4̄2d, a = 12.744; c = 8.148 Å; Z = 8. The crystal structure is closely related to the SrNi<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> type. The main difference belongs to the copper coordination by oxygen.

### **1. Einleitung**

Verbindungen der Erdalkalimetalle (A) der Formel AM<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (M = kleine zweiwertige Kationen) bilden in Abhängigkeit von A und M verschiedene Kristallstrukturen aus. So zeigt BaNi<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [1] kristallchemische Beziehungen zu Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [2] und Isotypie zu BaM<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M = Mg, Co, Ni) [3, 4]. Beim Wechsel von Ba<sup>2+</sup> zu Sr<sup>2+</sup>, SrNi<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, entsteht ein neuer Strukturtyp [5], der interessanterweise auch an BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [6] gefunden wurde. Dieses Beispiel zeigt, daß die strukturellen Unterschiede nicht allein auf das Erdalkalimetallion zurückzuführen sind. Unberücksichtigt blieb bisher Cu<sup>2+</sup>, welches über seine Jahn-Teller-aktive Elektronenkonfiguration einen Einfluß auf die oktaedrisch koordinierten M<sup>2+</sup>-Ionen und damit auf die Gesamtstruktur erwarten läßt.

Mit der Synthese von BaCu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Einkristallen konnte mit Röntgenmethoden dieser Frage nachgegangen werden. Der folgende Beitrag berichtet über die Beziehungen von BaCu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> zu den genannten Stoffen AM<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

### **2. Darstellung von BaCu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Einkristallen mit röntgenographischer Untersuchung**

Werden Reaktionsansätze von BaCO<sub>3</sub>:CuO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1:2:1 über den Schmelzpunkt des Gemenges auf etwa 820°C erhitzt, so entstehen Bariumvanadate neben BaCuO<sub>2</sub>, jedoch nicht das gewünschte Produkt BaCu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Zahlreiche Experi-

mente zeigten, daß diese Substanz nur über eine Feststoffreaktion dicht unterhalb des Schmelzpunktes der Reaktionsmischung zu erhalten ist. Während einer Reaktionszeit von 2 Tagen bilden sich an Luft tiefrote quaderförmige Einkristalle die lichtmikroskopisch isoliert werden. Mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) wurde das Verhältnis der Metalle Ba : Cu V = 1 : 2 : 2 analytisch bestimmt.

Tabelle 1 Kristallographische Daten und Meßbedingungen für  $\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_8$

Raumgruppe	$\text{D}_{2d}^{12}-\text{I}\bar{4}2\text{d}$
Kristallgestalt	$0,05 \times 0,05 \times 0,04$
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ ]	$a = 12,7439(37)$ ; $c = 8,1480(34)$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	1323,3
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 8$
Diffraktometer	Siemens AED2
Strahlung/Monochromator	MoK $\alpha$ /Graphit
Symmetrieunabhängige Reflexe	791
Gütefaktor bei isotroper Verfeinerung	$R = 0,055$
$2\theta$ -Bereich	$5-70^\circ$
Meßmodus	learnt profile, step scan
	$\Omega/2\theta$ -scan, variable step width
Time/step	$0,5-2 \text{ s}$

Mit Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen und Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die kristallographischen Daten ermittelt. Diese sind mit den Meßbedingungen in Tab. 1 zusammengestellt. Mit dem Programm SHELXS-86 [7] wurden die Schweratomlagen, mit Fourier-Synthesen die Sauerstoffpositionen bestimmt. Mit dem Programm SHELX-76 [8] wurden schließlich die Parameter verfeinert. Tab. 2 gibt die endgültigen Werte wieder. Hieraus folgen die in Tab. 3 zusammengestellten wichtigsten Metall-Sauerstoff-Abstände.

Tabelle 2 Parameter für  $\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_8$  mit Standardabweichungen in Klammern. In der Raumgruppe  $\text{D}_{2d}^{12}-\text{I}\bar{4}2\text{d}$  sind folgende Punktlagen besetzt:

Atom	Lage	x	y	z	B [ $\text{\AA}^2$ ]
Ba1	(4b)	0,5	0,5	0,0	0,60(5)
Ba2	(4a)	0,5	0,5	0,5	0,72(5)
Cu	(16e)	0,6750(2)	0,3400(2)	0,2443(4)	0,62(4)
V1	(8d)	0,2500	0,5565(4)	0,8650	0,39(7)
V2	(8d)	0,7500	0,5967(4)	0,3750	0,41(7)
O1	(16e)	0,829(1)	0,324(1)	0,269(2)	0,40(17)
O2	(16e)	0,339(2)	0,481(1)	0,280(2)	0,97(32)
O3	(16e)	0,133(1)	0,182(1)	0,434(2)	0,65(20)
O4	(16e)	0,338(2)	0,021(1)	0,474(2)	0,94(31)

Tabelle 3 Interatomare Abstände [Å] für BaCu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> mit Standardabweichungen in Klammern

Ba1—O4	2,768(19) (4×)	V1—O3	1,684(17) (2×)
Ba1—O3	2,871(15) (4×)	V1—O4	1,695(18) (2×)
Ba1—O1	3,084(19) (4×)		
Ba2—O2	2,790(20) (4×)	V2—O2	1,684(19) (2×)
Ba2—O4	3,064(19) (4×)	V2—O1	1,779(15) (2×)
Ba2—O1	3,129(15) (4×)		
Cu—O1	1,942(15)		
Cu—O3	1,973(19)		
Cu—O4	1,976(15)		
Cu—O1	1,981(15)		
Cu—O2	2,312(15)		
Cu—O3	2,645(15)		

### 3. Beschreibung der Kristallstruktur

Die voranstehende Strukturuntersuchung zeigt, daß BaCu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> mit BaNi<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> verwandt ist. Die wesentlichen Unterschiede zwischen beiden Verbindungen betreffen die Koordination der Cu<sup>2+</sup>-Ionen. Wie Tab. 3 zeigt, wird Cu<sup>2+</sup> von vier O<sup>2-</sup>-Ionen (1,94—1,98 Å) quadratisch planar koordiniert. Zwei zusätzliche, verschieden weit entfernte Sauerstoffnachbarn (2,31 und 2,65 Å) ergänzen bei einfacher Abzählung zu einem stark einseitig verzerrten Oktaeder. Unter Vernachlässigung des längsten Abstandes ergibt sich für Cu<sup>2+</sup> eine gestreckte tetragonale Pyramide. Diese Polyeder sind in Abb. 1 perspektivisch dargestellt. Man erkennt, daß die CuO<sub>5</sub>-Polyeder über Ecken zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft sind. Die in der gewählten Blickrichtung quadratisch erscheinenden Hohlräume (Ecke, Mitte und Kantenmitten der Elementarzelle) sind mit Ba<sup>2+</sup>-Ionen besetzt. Abb. 2 ergänzt zum Vergleich mit Abb. 1 durch die Koordinations-sphäre von Ba<sup>2+</sup>. Längs [001] entsteht so bei Auffüllung dieser Hohlräume eine eindimensionale Anordnung von Ba<sup>2+</sup> als Ausschnitt einer dichtester Kugelpackung (C.N. = 12). Die nach Abb. 2 verbleibenden Hohlräume werden durch V<sup>5+</sup> in tetraedrischer Koordination besetzt, diese VO<sub>4</sub>-Tetraeder (Abb. 3) treten isoliert auf.

### 4. Diskussion

Wie bereits aufgeführt wurde, sind BaNi<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> und SrNi<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> strukturell grundverschieden. Die Ursache könnte im unterschiedlichen Platzbedarf von Ba<sup>2+</sup> und Sr<sup>2+</sup> zu suchen sein. Bisher unverstanden ist aber auch der experimentelle Befund, daß BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> nicht im BaNi<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>- sondern im [SrNi<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Typ kristallisiert. Die hier untersuchte Verbindung gehört zum BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Typ, hat

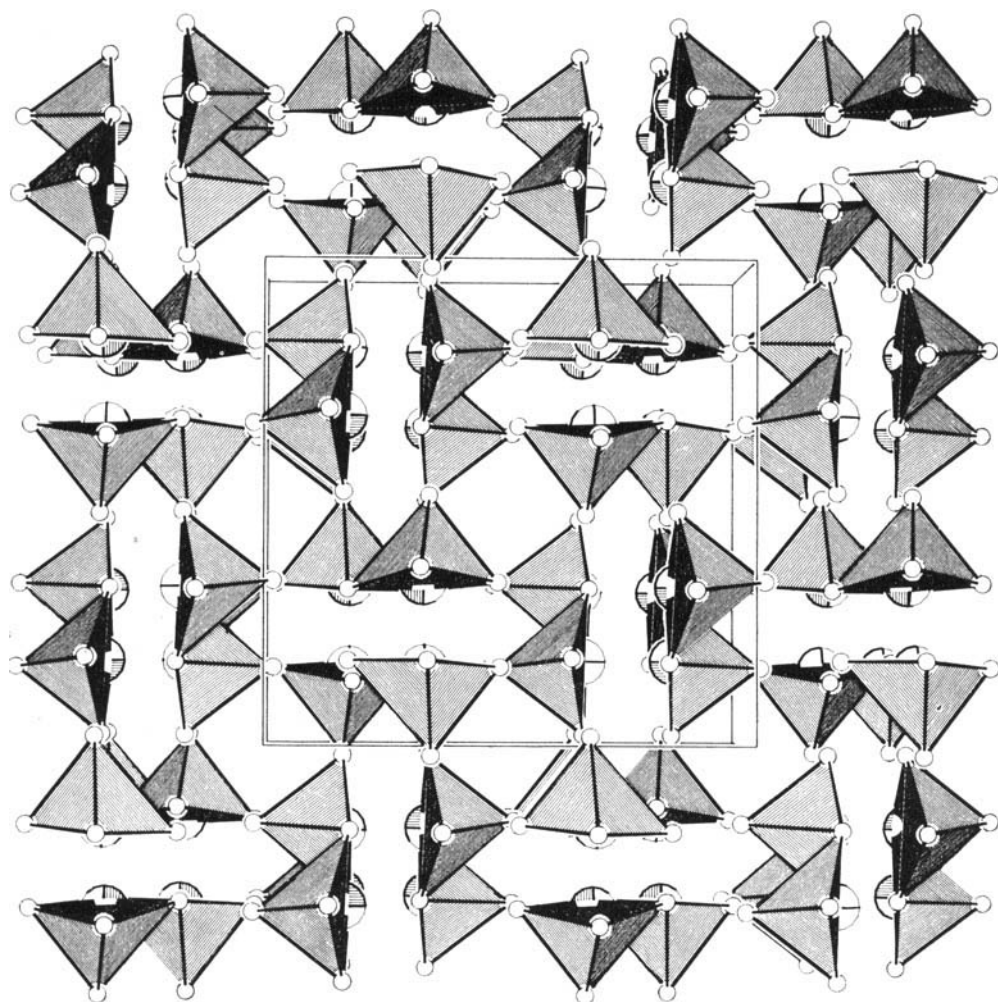


Abb. 1 Perspektivische Wiedergabe der Koordinationspolyeder um  $\text{Cu}^{2+}$  (4+1-Koordination schraffiert), Kugel mit Segment =  $\text{Cu}^{2+}$ , offene Kugel =  $\text{O}^{2-}$ .

jedoch für  $\text{Cu}^{2+}$  spezifische Aspekte. Ordnet man  $\text{Cu}^{2+}$  durch einfaches Abzählen der nächstgelegenen Nachbarn sechs  $\text{O}^{2-}$  zu, so ergibt sich ein deformiertes Oktaeder mit einer um 17% und einer zweiten um 34% gestreckten Spitze, sofern der mittlere Abstand der Oktaederbasisfläche als Bezug gewählt wird. Eine Streckung um 17% liegt im Bereich der für  $\text{Cu}^{2+}$  beobachteten Polyederdeformationen, so daß in Abb. 1 eine gestreckte tetragonale Pyramide als Koordinationspolyeder für  $\text{Cu}^{2+}$  gezeichnet wurde. Jedoch liegt  $\text{Cu}^{2+}$  in der Basisfläche dieser Pyramiden, d. h. es entsteht der Eindruck als würde der etwas entfernte fünfte  $\text{O}^{2-}$ -Nachbar von  $\text{Cu}^{2+}$  „ignoriert“. Eine solche Lage des Kupfers ist keine Aus-

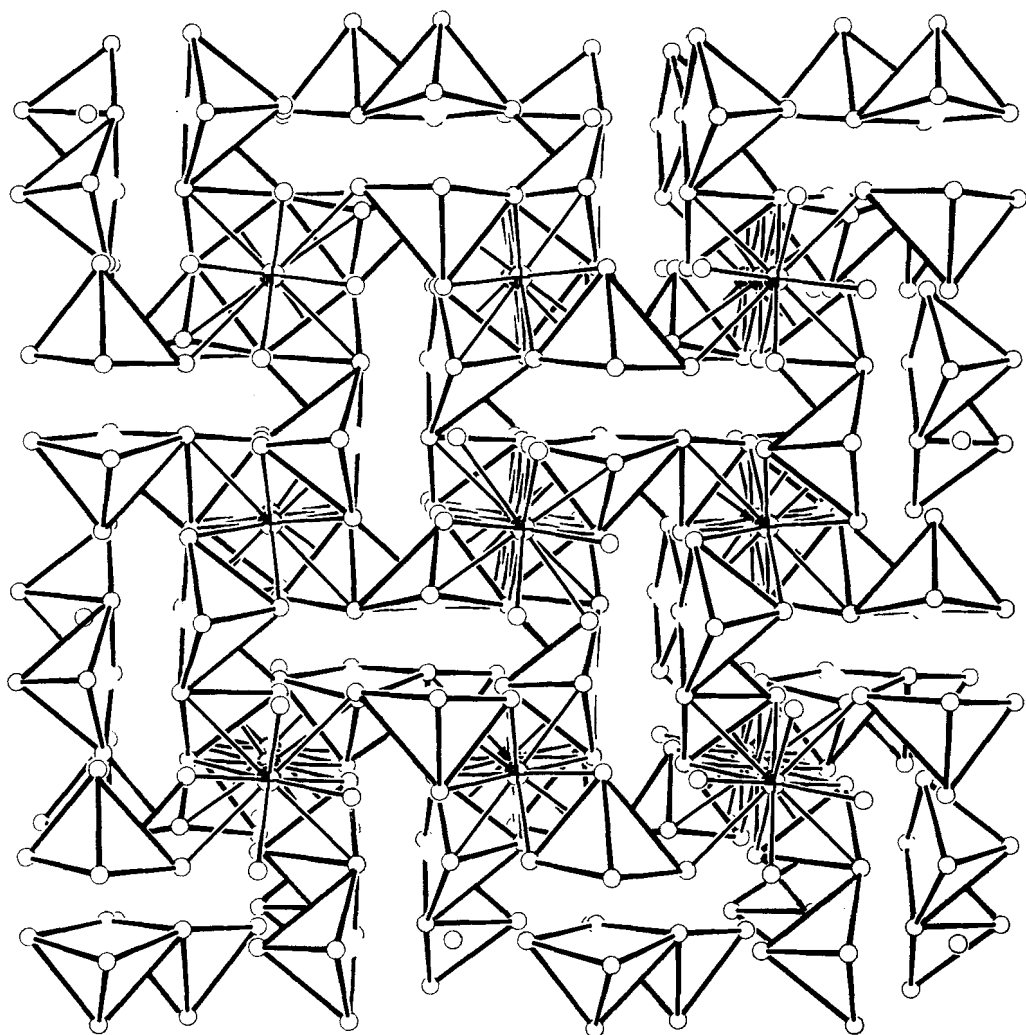


Abb. 2 4+-1-Koordination um  $\text{Cu}^{2+}$  (nicht schraffiert ohne  $\text{Cu}^{2+}$ ) ergänzt durch eine zwölfwache  $\text{Ba}^{2+}$ -Koordination. Kugel mit Segment =  $\text{Ba}^{2+}$ , offene Kugel =  $\text{O}^{2-}$ .

nahme, sondern in den letzten Jahren wiederholt beobachtet worden. Aufgeführt seien hier  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+x}$  [9, 14],  $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{PtCu}_2\text{O}_{10}$  [10],  $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-x/2}$  [11]. In der vorliegenden Substanz,  $\text{BaCu}_2\text{V}_2\text{O}_8$ , kann die Anordnung von  $\text{Cu}^{2+}$  in der Basisfläche der gezeichneten Fünffachkoordination jedoch auch so interpretiert werden, daß der zweite, weit entfernte  $\text{O}^{2-}$ -Nachbar als Oktaederpartner trotz einer Oktaederstreckung von 34% hinzugezählt werden muß. Diese Polyederdeformation ist nicht für den  $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ -Typ charakteristisch, sondern wird offenbar durch  $\text{Cu}^{2+}$  hervorgerufen. Akzeptiert man eine oktaedrische Koordination für  $\text{Cu}^{2+}$ , so muß angenommen werden, daß  $\text{Cu}^{2+}$  gemeinsam mit  $\text{Ba}^{2+}$  die Rolle eines Kations im Oxovanadat übernimmt.

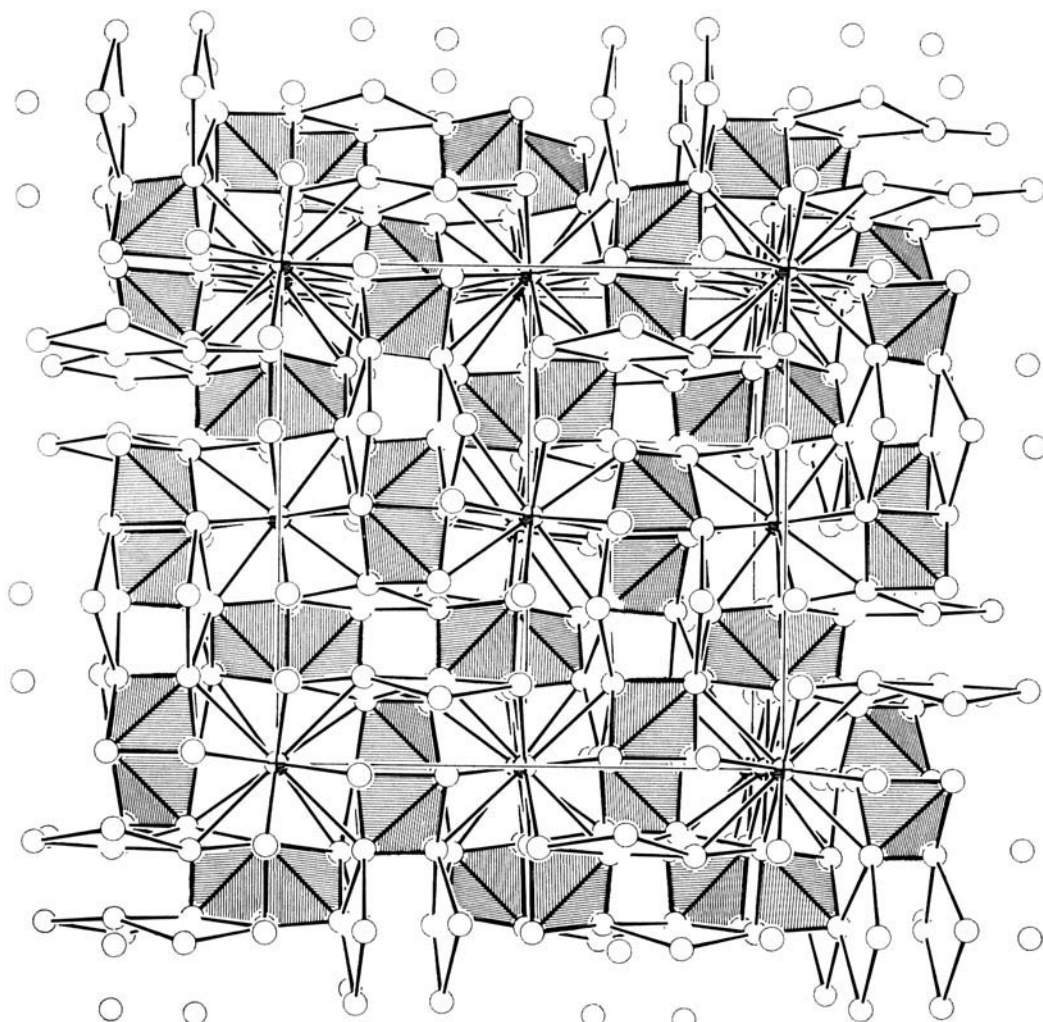


Abb. 3 Das Polyedergerüst um  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$  ist durch isolierte  $\text{VO}_4$ -Tetraeder (schraffiert) ergänzt.

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

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechanlage der Universität Kiel CRVAX 8550 durchgeführt. Die Zeichnungen wurden mit einem modifizierten ORTEP-Programm [12, 13] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54640 angefordert werden.

## Literatur

- [1] WICHMANN, R.; MÜLLER-BUSCHBAUM, Hk.: Rev. Chim. Miner. **21** (1984) 824.
- [2] BRISI, C.: Ricerca Sci. **30** (1960) 1339.
- [3] EYMOND, S.; MARTIN, C.; DURIF, A.: Mater. Res. Bull. **4** (1969) 595.
- [4] EYMOND, S.; MARTIN, C.; DURIF, A.: C. R. Acad. Sci. Paris **268C** (1969) 1694.
- [5] WICHMANN, R.; MÜLLER-BUSCHBAUM, Hk.: Rev. Chim. Miner. **23** (1986) 1.
- [6] WICHMANN, R.; MÜLLER-BUSCHBAUM, Hk.: Z. anorg. allg. Chem. **534** (1986) 153.
- [7] SHELDRIK, G.: SHELXS-86, Program for the Solution of Crystal Structures, Göttingen 1986.
- [8] SHELDRIK, G.: SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Version 1. 1. 76, Cambridge.
- [9] MICHEL, C.; ER-RAKHO, L.; HERVIEU, M.; PANNETIER, J.; RAVEAU, B.: J. Solid State Chem. **68** (1987) 143.
- [10] GEISER, U.; PORTER, L. C.; WANG, H. H.; ALLEN, T. A.; WILLIAMS, J. M.: J. Solid State Chem. **73** (1988) 243.
- [11] ER-RAKHO, L.; MICHEL, C.; RAVEAU, B.: J. Solid State Chem. **73** (1988) 514.
- [12] JOHNSON, C. K.: Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, TN. 1965.
- [13] PLÖTZ, K.-B.: Dissertation, Univ. Kiel 1982.
- [14] MICHEL, C.; ER-RAKHO, L.; HERVIEU, M.; PANNETIER, J.; RAVEAU, B.: J. Solid State Chem. **68** (1987) 143.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juni 1990.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, Dipl.-Chem. R. VOGT, Inst. f. Anorg. u. Analyt. Chemie d. Christian-Albrechts-Univ., Olshausenstr. 40, W-2300 Kiel (BRD)