

Synthese und Kristallstruktur eines Alkali-Erdalkali-Kupfer-Halogeno-Oxovanadats: $\text{KBaCuV}_2\text{O}_7\text{Cl}$

Synthesis and Crystal Structure of an

Alkaline Alkaline-Earth Halide Oxide of Copper and Vanadium: $\text{KBaCuV}_2\text{O}_7\text{Cl}$

F.-D. Martin, H. Müller-Buschbaum*

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität,
Olshausenstraße 40–60, D-24098 Kiel

Z. Naturforsch. **49b**, 355–359 (1994); eingegangen am 1. Dezember 1993

Potassium, Barium, Copper, Vanadium Chloride

Single crystals of $\text{KBaCuV}_2\text{O}_7\text{Cl}$ have been prepared by a flux technique and investigated by X-ray analysis. The compound crystallizes with tetragonal symmetry, space group $\text{C}_{4v}^2\text{-P}4\text{bm}$, $a = 8.8581$, $c = 5.4711$ Å, $Z = 2$. The crystal structure shows Cu^{2+} within a one sided strongly distorted CuO_4Cl_2 octahedron. The copper ion is shifted towards the nearer Cl^- neighbour to form a CuO_4Cl square pyramid. Two VO_4 tetrahedra are connected to give stretched V_2O_7 double tetrahedra, and linked in planes *via* the oxygen corners of the CuO_4Cl pyramids. The crystal structure and the structure of the complex BaO_8Cl_2 polyhedron are discussed.

1. Einleitung

Die Kristallchemie der Erdalkali-Kupfer-Oxovanadate wurde intensiv untersucht. Die Zusammenstellung der Literatur wird hier daher auf Alkali-Erdalkali-Kupfer-Oxovanadate beschränkt, die erst in jüngster Zeit dargestellt und strukturell aufgeklärt wurden. Die älteste Arbeit auf diesem Gebiet betraf $\text{NaCa}_2\text{Cu}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ [1], eine Substanz, die zum Bautyp der Granate gehört. Die neueren Untersuchungen befaßten sich zum Beispiel mit $\text{KMgCu}_4\text{V}_3\text{O}_{13}$ [2], einer Verbindung, die mit $\text{BaMg}_2\text{Cu}_8\text{V}_6\text{O}_{26}$ [3] isotyp ist. Interessant an diesen Stoffen ist die tetragonal-pyramidalen und die seltenen trigonal-bipyramidalen Koordination der Cu^{2+} -Ionen, die für eine anionische und kationische Rolle des Kupfers im Kristallverband sprechen. $\text{KMg}_2\text{Cu}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ [4] zeichnet sich durch Verwandtschaft zum Mineral O'Daniellit [5] und den Orthoarsenaten ($\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$ [6]) aus. Cu^{2+} ist hier quadratisch planar von O^{2-} koordiniert, so daß seine kristallchemische Rolle den Oxocupraten(II) zugeordnet wurde. Die zueinander isotypen Stoffe $\text{KBa}_3\text{Ca}_4\text{Cu}_3\text{V}_7\text{O}_{28}$ [7] und $\text{RbBa}_3\text{Ca}_4\text{Cu}_3\text{V}_7\text{O}_{28}$ [8] zeigen für Ba^{2+} sehr seltene Koordinationspolyeder mit 12 O^{2-} -Ionen und einen insgesamt komplizierteren Aufbau. $\text{Na}_2\text{BaCuV}_2\text{O}_8$ [9] schließlich enthält

eine für Alkalimetallionen ungewöhnliche trigonal-bipyramidale Koordination. Je zwei solcher NaO_5 -Polyeder sind über eine gemeinsame Kante verknüpft und bilden Na_2O_8 -Pyramidendoppel.

Aus kristallchemischer Sicht gibt es nur ein gemeinsames Merkmal der aufgeführten Verbindungen, nämlich die tetraedrische Koordination der V^{5+} -Ionen durch O^{2-} . Die VO_4 -Tetraeder treten prinzipiell voneinander isoliert auf. Die Zusammenstellung der Literatur zeigt ferner, daß es Halogeno-Kupfer-Oxovanadate mit Alkali- und Erdalkalimetallen noch nicht gibt. Eigene Experimente in diese Richtung führten soeben zur ersten Verbindung dieser Stoffgruppe, worüber der folgende Beitrag berichtet.

2. Darstellung von $\text{KBaCuV}_2\text{O}_7\text{Cl}$ -Einkristallen und deren röntgenographische Untersuchung

$\text{KBaCuV}_2\text{O}_7\text{Cl}$ wurde aus BaCO_3 (Merck, p. a.), CuO (Merck, p. a.) und V_2O_5 (Merck, reinst) mit Hilfe des Schmelzmittels KCl (Merck, p. a.) erhalten. Hierzu wurden BaCO_3 , CuO und V_2O_5 im Verhältnis 1:1:2 innig vermengt und mit einem vierfachen Überschuß an KCl versetzt. Bereits bei einer relativ niedrigen Temperatur von 550 °C erschmilzt der Reaktionsansatz. Unter diesen Bedingungen bilden sich zunächst noch keine Einkristalle der Oxometallate. Die erkaltete Schmelze wurde anschließend mit einem Überschuß an K_2CO_3 (Merck, reinst) und V_2O_5 (1:1) innig verrieben, zu Tabletten verpreßt und weitere 5 h bei 800 °C getempert. Eine langsame Abkühlung innerhalb von 5 Tagen auf 400 °C führte zu gelben Kristallen, die mechanisch aus dem Reaktionsansatz abgetrennt wurden.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Müller-Buschbaum.

Die analytische Untersuchung erfolgte mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) unter Anwendung der standardfreien Meßtechnik. Die mit EDX-Messungen bestimmten Elemente Kalium, Barium, Kupfer, Vanadium und Chlor sind Bestandteil der Einkristalle.

Mit Weissenberg- und Precessionaufnahmen und einer Vierkreisdiffraktometermessung wurden die

kristallographischen Daten ermittelt. Diese sind zusammen mit den Meßbedingungen in Tab. I aufgeführt. Mit dem Programm SHELXS-86 [10] wurden die Schweratomlagen und mit Fouriersynthesen die Positionen der Cl^- - und O^{2-} -Ionen bestimmt. Die mit dem Programm SHELX-76 [11] verfeinerten Lageparameter zeigt Tab. II. Die damit berechneten interatomaren Abstände faßt Tab. III. zusammen.

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$\text{C}_{4v}^2\text{P}4\text{bm}$
Gitterkonstanten (Å)	$a = 8,8581(13)$ $c = 5,4711(11)$
Zellvolumen (Å ³)	429,29
Auslösungsbedingungen	$0kl: k = 2n$ $0k0: k = 2n$ 2
Zahl der Formeleinheiten	Vierkreis, Siemens AED 2
Diffraktometer	MoK α /Graphit
Strahlung/Monochromator	Polarisations-, Lorentzfaktor
Korrekturen	empirisch, EMPIR [24]
Absorptionskorrektur	$5^\circ < 2\theta < 70^\circ$
2θ -Bereich	1–3 s
Variable Meßzeit	background–peak–background
Meßmodus	1134
Gemessene Reflexe	555
Symmetrieunabhängige Reflexe	508 ($F_o > 4\sigma(F_o)$)
Verwendete Reflexe	20
Verfeinerte Parameter	
Gütefaktor bei isotroper	$R = 0,088$
Verfeinerung	$R_w = 0,084; w = 0,00156/\sigma^2(F_o)$ $R_w = \sum w^{1/2} F_o - F_c / \sum w^{1/2} F_o $

Tab. I. Kristallographische Daten und Meßbedingungen für $\text{KBaCuV}_2\text{O}_7\text{Cl}$ (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	Lage	x	y	z	B [Å ²]
Ba/K	(4c)	0,1731(2)	0,6731(2)	0,1653	1,03(3)
Cu	(2a)	0,0	0,0	0,7746(8)	0,57(5)
V	(4c)	0,3684(3)	0,8684(3)	0,6997(8)	0,37(5)
Cl	(2a)	0,0	0,0	0,3034(10)	2,04(8)
O1	(4c)	0,383(1)	0,883(1)	0,394(1)	2,03(9)
O2	(8d)	0,199(1)	0,913(1)	0,819(1)	2,02(9)
O3	(2b)	0,5	0,0	0,837(1)	1,69(9)

Tab. II. Atomparameter (Standardabweichungen in Klammern), in der Raumgruppe $\text{C}_{4v}^2\text{P}4\text{bm}$ sind folgende Punktlagen besetzt.

Ba/K–O3	2,816(4)		Cu–O2	1,939(9)	(4 ×)
–O2	2,856(8)	(2 ×)	–Cl	2,578(7)	
–O1	2,901(8)	(2 ×)	–Cl	2,893(7)	
–O1	2,912(8)				
–O2	3,191(8)	(2 ×)	V–O1	1,682(7)	
–Cl	3,363(2)	(2 ×)	–O2	1,683(9)	(2 ×)
			–O3	1,812(4)	

Tab. III. Interatomare Abstände [Å] (Standardabweichungen und Häufigkeit in Klammern).

3. Beschreibung der Kristallstruktur mit Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse von $\text{KBaCuV}_2\text{O}_7\text{Cl}$ zeigt, daß ein neuer Strukturtyp vorliegt. Es gibt praktisch keine Beziehungen zu den bisher bekannten Alkali-Erdalkali-Kupfer-Oxovanadaten. Zur Veranschaulichung der Kristallstruktur wird diese zunächst in Ausschnitte zerlegt. Abb. 1a zeigt, daß Cu^{2+} eine 5 + 1-Koordination aufweist. Neben vier gleich langen Abständen zu O^{2-} (1,94 Å) wird diese nahezu planare Umgebung durch einen näheren (2,58 Å) und einen ferneren (2,89 Å) Cl^- -Nachbarn zu einem einseitig gestreckten Oktaeder ergänzt. Da Cu^{2+} die Oktaederbasisfläche nicht zentriert, sondern in Richtung des näheren Cl^- -Nachbarn verschoben ist, kann unter Vernachlässigung des weit entfernten Cl^- -Ions die Koordinationsphäre von Cu^{2+} als tetragonale CuO_4Cl -Pyramide angesehen werden. V^{5+} ist, wie erwartet, tetraedrisch koordiniert. Abb. 1b zeigt, daß die VO_4 -Tetraeder zu V_2O_7 -Doppelketten verknüpft sind. Relativ kompliziert ist die Umgebung der mit K^+ - und Ba^{2+} -Ionen statistisch besetzten Punktlage. Einen Einblick in diese Koordinationsphäre vermittelt Abb. 1c. Es ist zu erkennen, daß das $(\text{K}/\text{Ba})\text{O}_8\text{Cl}_2$ -Polyeder aus einem deformierten pentagonalen Antiprisma besteht. Eine der Fünfeckflächen ist nahezu eben und durch 4 $\text{O}(2) + \text{O}(3)$ aufgespannt. Die zweite ist gewellt und enthält neben 3 $\text{O}(1)$ zwei nicht benachbarte Cl^- -Ionen.

Die räumliche Verknüpfung der in Abb. 1 gezeigten Bilder veranschaulichen die Abb. 2 und 3. In Abb. 2 ist aus dem Kristallverband eine Ebene herausgezeichnet, die aus eckenverknüpften

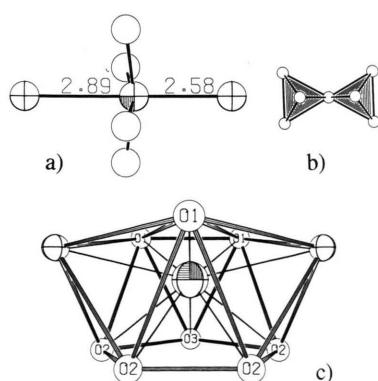


Abb. 1. Koordinationspolyeder um a) Cu^{2+} , b) V^{5+} , c) $\text{Ba}^{2+}/\text{K}^+$. Kugel mit Kreuz = Cl^- , offene Kugel = O^{2-} .

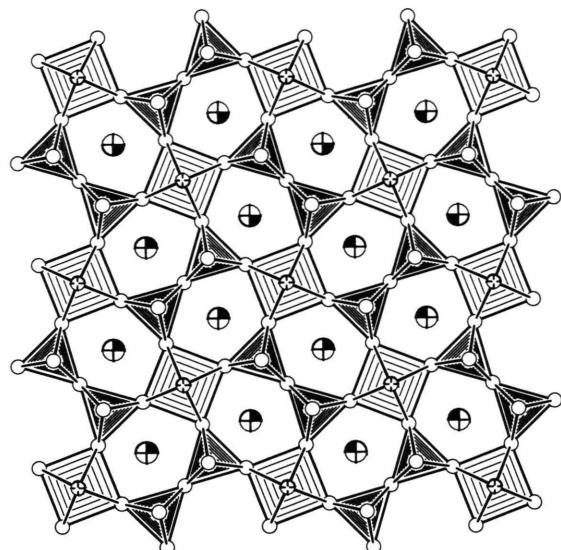


Abb. 2. Projektive Darstellung der Verknüpfung von V_2O_7 -Doppelketten mit CuO_4Cl_2 -Oktaedern bzw. tetragonalen CuO_4Cl -Pyramiden mit Blick längs [001]. Große Kugel mit Segment = $\text{Ba}^{2+}/\text{K}^+$, kleine Kugel mit Kreuz = Cl^- und offene Kugel = O^{2-} .

CuO_4Cl_2 -Oktaedern (bzw. tetragonalen CuO_4Cl -Pyramiden) und V_2O_7 -Doppelketten aufgebaut ist. Die Ecken des Polyeders um Cu^{2+} vernetzen mit den in gleicher Ebene liegenden Ecken der V_2O_7 -Baugruppen. Es ist bemerkenswert, daß alle VO_4 -Tetraeder die gleiche Orientierung längs [001] aufweisen. Der gezeichnete Blick in die c -Achse vermittelt den Eindruck einer Tunnelstruktur, in deren Fünfecktunnel K^+ und Ba^{2+} in statistischer Verteilung eingelagert sind. Abb. 3 demonstriert die Stapelung der in Abb. 2 gezeichneten Polyederschichten längs [001]. Es ist zu beachten, daß für Cu^{2+} der ferne Cl^- -Nachbar vernachlässigt wurde, so daß eine tetragonale CuO_4Cl -Pyramide entsteht. Die mit K^+ und Ba^{2+} besetzte Punktlage füllt die Tunnellücken auf und verbindet die $\text{[CuV}_2\text{O}_7\text{Cl}]$ -Schichten in Richtung der c -Achse.

Zur Diskussion dieser neuen Kristallstruktur sei zunächst erwähnt, daß im einzigen bekannten Erdalkali-Halogeno-Oxovanadat, $\text{Ca}_2\text{VO}_4\text{Cl}$ [12], Cl^- ebenfalls nur zur Koordinationsphäre der Ca^{2+} -Ionen gehört. Ein VO_4 -Tetraeder würde durch den Einbau von Cl^- in seinen Abmessungen erheblich gestört. Der Vergleich mit Halogeno-Oxometallaten des Kupfers zeigt, daß in den vom K_2NiF_4 -Typ abgeleiteten Stoffen $\text{M}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{X} = \text{Cl}$,

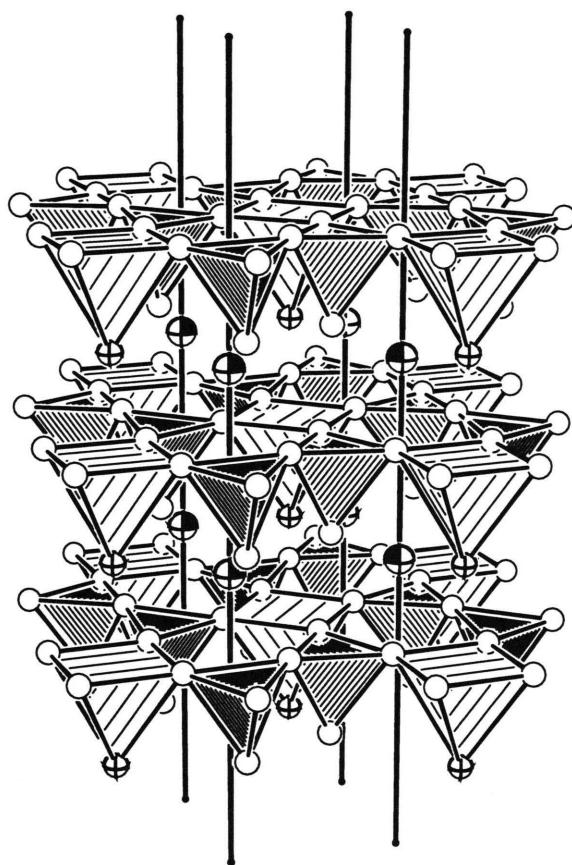


Abb. 3. Perspektivische Darstellung der Verknüpfung der Polyederschichten von Abb. 2 in Richtung der c -Achse. Symbole wie in Abb. 2.

Br [13]; $M = \text{Sr}$ und $X = \text{Cl}$ [14] bzw. $X = \text{Br}$ [15]) Cu^{2+} oktaedrisch von 4 O^{2-} und zwei in gleichen Abständen *trans*-ständigen Cl^- -Ionen koordiniert wird. Cu^{2+} zentriert im Gegensatz zu $\text{KBaCuV}_2\text{O}_7\text{Cl}$ in den genannten Beispielen das CuO_4Cl_2 -Oktaeder. Bezüglich der tetragonalen CuO_4Cl -Pyramide besteht eine Beziehung zu $\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$ [16].

Die statistische Besetzung der Tunnelpositionen mit K^+ und Ba^{2+} erinnert an die in der Einleitung erwähnten Verbindungen $\text{KMgCu}_4\text{V}_3\text{O}_{13}$ (I) [2] und $\text{BaMg}_2\text{Cu}_8\text{V}_6\text{O}_{26}$ (II) [3], die ein einheitliches $[\text{MgCu}_4\text{V}_3\text{O}_{13}]$ -Gerüst ausbilden, dessen Lücken für Substanz (I) voll mit K^+ - und für (II) nur zur Hälfte mit Ba^{2+} -Ionen besetzt sind. In der hier untersuchten Verbindung $\text{KBaCuV}_2\text{O}_7\text{Cl}$ sind beide Kationen vorhanden und verteilen sich ungeordnet auf die Tunnelpositionen.

Abb. 2 erinnert an die Projektion der tetragonalen Bronzestruktur (vgl. [17]) auf die a/a -Ebene, die sich ebenfalls durch Fünfecktunnel auszeichnet. Der wesentliche Unterschied gegenüber $\text{KBaCuV}_2\text{O}_7\text{Cl}$ besteht bei den Bronzen darin, daß das $[\text{M}_{10}\text{O}_{30}]^{10-}$ -Gerüst ($\text{M} = 9 \text{Nb}^{5+} + \text{Ga, Sc, Mn, Fe, Co}$ [18–20]) nur aus Oktaedern aufgebaut wird und mit Blick längs [001] keine Verdrehung der Fünfeckflächen gegeneinander (vgl. Abb. 1c) aufweist. Gleches gilt für die hexagonale Struktur von $\text{Ba}_3\text{Si}_4\text{Ta}_6\text{O}_{26}$ [21], in der die Fünfecktunnel aus Oktaedern und Einzeltetraedern gebildet werden.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [22, 23] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 380016 angefordert werden.

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

- [1] Y. B. Lipin, Y. Z. Nozik, Latvijas PSR Zinatnu Akademijas Vestis, Fizikas nu Tehnisko Zinatnu Serija 1971 123 (1971); vgl. C. A. **75**, 92181j.
- [2] M. von Postel, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 1713 (1993).
- [3] R. Vogt, H. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Compounds* **176**, 69 (1991).
- [4] M. von Postel, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 617 (1993).
- [5] P. Keller, H. Hess, *Neues Jahrbuch Mineral., Monatsh.* **1988**, 395 (1988).
- [6] F. Pertlik, *Acta Crystallogr. C* **43**, 381 (1987).
- [7] M. von Postel, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 123 (1993).
- [8] M. von Postel, H. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Compounds* **200**, 165 (1993).
- [9] M. von Postel, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **618**, 107 (1992).
- [10] G.-M. Sheldrick, *Program for the Solution of Crystal Structures*, Göttingen (1986).
- [11] G.-M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination, Version 1.1* Cambridge (1976).
- [12] E. Banks, M. Greenblatt, B. Post, *J. Inorg. Chem.* **9**, 2259 (1970).
- [13] B. Grande, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **429**, 88 (1977).
- [14] B. Grande, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **417**, 68 (1975).
- [15] B. Grande, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **433**, 152 (1977).
- [16] R. Kipka, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **422**, 231 (1976).
- [17] A. Magneli, B. Blomberg, *Acta Chem. Scand.* **5**, 372 (1951).
- [18] V. G. Kryshtop, R. M. Devlikanova, E. G. Fesenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **15**, 2257 (1979).
- [19] N. N. Krainik, V. A. Jsupov, *Kristallografiya* **9**, 352 (1964).
- [20] U. Lehmann, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **481**, 7 (1981).
- [21] J. Shannon, L. Katz, *J. Solid State Chem.* **1**, 399 (1970).
- [22] C. K. Johnson, *Report ORNL-3794*, Oak Ridge National Laboratory, TN (1965).
- [23] K. B. Plötz, *Dissertation*, Univ. Kiel (1982).
- [24] N. Walker, D. Stuart, *Empirical Absorption Program, Acta Crystallogr. A* **39**, 158 (1983).