

Ein neues Alkalimetall-Kupfer-Oxovanadat: $\text{KCu}_5\text{V}_3\text{O}_{13}$

On a New Alkaline Copper Oxovanadate $\text{KCu}_5\text{V}_3\text{O}_{13}$

F.-D. Martin, Hk. Müller-Buschbaum*

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

Z. Naturforsch. **49b**, 1137–1140 (1994); eingegangen am 31. März 1994

Potassium, Copper, Vanadium Oxide, Crystal Structure

Single crystals of $\text{KCu}_5\text{V}_3\text{O}_{13}$ were prepared by recrystallization from flux. The black crystals show triclinic symmetry, space group $C_1^1-P\bar{1}$, $a = 6.0858$, $b = 8.2605$, $c = 10.6937$ Å, $\alpha = 97.815^\circ$, $\beta = 92.317^\circ$, $\gamma = 90.477^\circ$, $Z = 2$. $\text{KCu}_5\text{V}_3\text{O}_{13}$ is strongly related to $\text{KMgCu}_4\text{V}_3\text{O}_{13}$, showing VO_4 tetrahedra, trigonal bipyramids and stretched square pyramids around Cu^{2+} . K^+ is surrounded by ten oxygen. The crystal structure is discussed with respect to other magnesium containing copper vanadium oxides.

Einleitung

Für die Kristallchemie der hier untersuchten Verbindung $\text{KCu}_5\text{V}_3\text{O}_{13}$ sind die Alkali-Erdalkalimetall-Oxovanadate, im speziellen die magnesiumhaltigen Kupferoxovanadate, von Interesse. Insgesamt gibt es auf diesem Gebiet nur eine kleine Anzahl von Untersuchungen. Die älteste betraf $\text{NaCa}_{0.5}\text{V}_6\text{O}_{16}$ [1]. Später wurde über NaCaVO_4 [2, 3], $\text{LiMg}_{0.125}\text{V}_{1.875}\text{O}_4$ [4], $\text{K}_2\text{MgV}_2\text{O}_7$ [5], $\text{NaMg}_4\text{V}_3\text{O}_{12}$ [6] und LiMgVO_4 [7] berichtet. In $\text{LiMg}_{0.125}\text{V}_{1.875}\text{O}_4$ und LiMgVO_4 besetzt Mg^{2+} Oktaederlücken. Ersetzt Cu^{2+} in LiMgVO_4 die Mg^{2+} -Ionen, so resultiert in LiCuVO_4 [8–10] eine seltene gestauchte oktaedrische (2+4)-Koordinat

tion. In den magnesiumhaltigen Verbindungen $\text{Ba}(\text{MgCu})\text{V}_2\text{O}_8$ [11], $\text{Mg}_2\text{CuV}_2\text{O}_8$ [12] und $\text{Ca}_{10}\text{Mg}_5\text{Cu}_3\text{V}_{12}\text{O}_{48}$ [13] besetzen Mg^{2+} und Cu^{2+} Punktlagen gemeinsam und weisen oktaedrische Koordination auf. $\text{Cu}_{2-x}\text{Mg}_x\text{V}_2\text{O}_7$ ($x = 0,5$ und $x = 0,67$) [14] zeigt bei statistischer Verteilung von Mg^{2+} und Cu^{2+} für beide Ionen eine Koordinationszahl fünf, die als tetragonale Pyramide beschrieben werden kann. Die Grundfläche der tetragonal pyramidalen Koordination um Mg/Cu ist stark deformiert. In $\text{KMgCu}_4\text{V}_3\text{O}_{13}$ [15] und $\text{BaMg}_2\text{Cu}_8\text{V}_6\text{O}_{26}$ [16] liegen geordnete Besetzungen der Punktlagen mit Mg^{2+} in oktaedrischer und

Cu^{2+} in trigonal bipyramidalen sowie tetragonal pyramidalen Koordination vor. $\text{KMg}_3\text{CuV}_3\text{O}_{12}$ [17] zeigte erstmals die für Cu^{2+} erwartete planare Umgebung durch O^{2-} . Die aufgeführten Beispiele verdeutlichen, daß Cu^{2+} bei Mitbesetzung einer Punktlage die für ein Kation dieser Größe zu erwartende oktaedrische Koordination verzerrt, oder bei alleiniger Besetzung in eine tetragonal pyramidalen bzw. quadratisch planare verändert. In diesem Zusammenhang stellte sich die Frage, in welcher Weise in einem Kupfer-Magnesium-Oxovanadat, welches nur ein Mg^{2+} -Ion enthält, die Koordinationssphäre um Mg^{2+} verändert wird, wenn Cu^{2+} diese Position einnimmt.

Ausgehend von $\text{KMgCu}_4\text{V}_3\text{O}_{13}$ gelang soeben der Ersatz von Mg^{2+} gegen Cu^{2+} , so daß im folgenden Beitrag über $\text{KCu}_5\text{V}_3\text{O}_{13}$ berichtet werden kann.

Darstellung von $\text{KCu}_5\text{V}_3\text{O}_{13}$ -Einkristallen und röntgenographische Untersuchung

Für die Darstellung von $\text{KCu}_5\text{V}_3\text{O}_{13}$ wurden K_2CO_3 (Merck, p.a.), CuO (Merck, p.a.) und V_2O_5 (Merck, reinst) im molaren Verhältnis 1:10:3 innig verrieben, zu Tabletten verpreßt und 24 h auf 600°C erhitzt. Danach wurde das Präparat langsam ($20^\circ\text{C}/\text{h}$) auf 500°C abgekühlt und analytisch untersucht. Es konnten rote und schwarze Kristalle isoliert werden, die mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) analysiert wurden. Erstere waren frei von Kupfer, die zweiten enthielten kein Kalium. Daher wurde das Präparat auf die höhere Tempe-

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

Tab. I. Meßbedingungen und kristallographische Daten für $\text{KCu}_5\text{V}_3\text{O}_{13}$.

Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$C_2^1 - P\bar{1}$
Gitterkonstanten [Å]	$a = 6,086(3)$ $b = 8,261(3)$ $c = 10,694(3)$
Winkel [°]	$\alpha = 97,82(3)$ $\beta = 92,32(3)$ $\gamma = 90,48(3)$
Zellvolumen [Å ³]	$V = 532,11$
Auslöschungsbedingungen	keine
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 2$
Diffraktometer	Philips PW 1100, modifiziert durch Stoe
Strahlung/Monochromator	$\text{MoK}_\alpha/\text{Graphit}$
Korrekturen	Polarisations-/Lorentzfaktor, empirische Absorptionskorrektur EMPIR [22]
2θ -Bereich [°]	5–70
Variable Meßzeit [s]	1–3
Meßmodus	background-peak-background
Gemessene Reflexe	4897
Symmetrieunabhängige Reflexe	4034
Verwendete Reflexe	2707 ($F_o > 2\sigma(F_o)$) 2106 ($F_o > 4\sigma(F_o)$)
Verfeinerte Parameter	90
Gütefaktoren bei isotroper Verfeinerung	$R = 0,066$ ($F_o > 2\sigma(F_o)$) $R_w = 0,051$ ($F_o > 2\sigma(F_o)$) $w = 0,4324/\sigma^2(F_o)$ $R = 0,052$ ($F_o > 4\sigma(F_o)$) $R_w = 0,048$ ($F_o > 4\sigma(F_o)$) $w = 0,9125/\sigma^2(F_o)$ $R_w = \Sigma w^{1/2} F_o - F_c / \Sigma w^{1/2} \cdot F_o $

ratur von 850 °C erhitzt und anschließend mit 20 °C/h auf 300 °C abgekühlt und dem Ofen entnommen. Unter diesen Bedingungen bildete sich beim Rekristallisieren der Schmelze ein einheitliches Reaktionsprodukt aus schwarzen, plättchenförmigen Kristallen. Die energiedispersive Röntgenspektrometrie zeigte bei Anwendung standardfreier Auswertung für alle untersuchten Kristalle ein Verhältnis von K:Cu:V = 1:5,04:2,98.

Mit Weissenberg-Aufnahmen und einer Vierkreisdiffraktometermessung wurden die kristallographischen Daten ermittelt. Diese sind zusammen mit den Meßbedingungen in Tab. I aufgeführt. Die Schweratomlagen wurden mit dem Programm SHELXS-86 [18] und die Positionen der O^{2-} -Ionen mit Fouriersynthesen bestimmt. Die mit dem Programm SHELX-76 [19] verfeinerten Lageparameter zeigt Tab. II. Die damit berechneten interatomaren Abstände gibt Tab. III wieder.

Tab. II. Atomparameter und Temperaturfaktoren für $\text{KCu}_5\text{V}_3\text{O}_{13}$ (mit Standardabweichungen). Alle Atome besetzen die Lage (2i).

Atom	x	y	z	B [Å ²]
K	0,2459(3)	0,5176(3)	0,4011(2)	1,29(3)
Cu1	0,2302(2)	0,6101(2)	0,1051(1)	1,06(2)
Cu2	0,5047(2)	0,1056(2)	0,7688(1)	0,82(2)
Cu3	0,2729(2)	0,8560(2)	0,9410(1)	1,05(2)
Cu4	0,0022(2)	0,1041(2)	0,7727(1)	0,83(2)
Cu5	0,2565(2)	0,8094(2)	0,6459(1)	0,93(2)
V1	0,2553(3)	0,1836(2)	0,1201(2)	0,72(2)
V2	0,2573(3)	0,4724(2)	0,7868(2)	0,65(2)
V3	0,2415(3)	0,1266(2)	0,4952(2)	0,69(2)
O1	0,247(1)	0,051(1)	0,657(1)	0,73(4)
O2	0,759(1)	0,156(1)	0,881(1)	0,75(4)
O3	0,241(1)	0,382(1)	0,120(1)	1,25(4)
O4	0,026(1)	0,348(1)	0,778(1)	0,93(4)
O5	0,268(1)	0,613(1)	0,923(1)	1,18(4)
O6	0,268(1)	0,097(1)	0,967(1)	1,06(4)
O7	0,252(1)	0,577(1)	0,663(1)	1,14(4)
O8	0,256(1)	0,966(1)	0,385(1)	1,18(4)
O9	0,491(1)	0,865(1)	0,799(1)	0,87(4)
O10	0,008(1)	0,230(1)	0,468(1)	1,09(4)
O11	0,019(1)	0,127(1)	0,187(1)	0,91(4)
O12	0,455(1)	0,249(1)	0,482(1)	1,32(4)
O13	0,521(1)	0,652(1)	0,224(1)	1,12(4)

Tab. III. Interatomare Abstände [Å] mit Standardabweichungen in Klammern.

K–O12	2,774(7)	Cu4–O2	1,931(5)
–O7	2,776(2)	–O1	1,989(5)
–O12	2,788(8)	–O4	2,012(2)
–O4	2,827(4)	–O11	2,018(2)
–O10	2,851(7)	–O8	2,270(4)
–O13	2,902(6)	–O6	2,589(4)
–O10	2,957(8)		
–O3	3,061(3)	Cu5–O7	1,953(8)
–O7	3,148(6)	–O10	1,976(5)
–O7	3,237(7)	–O1	1,985(2)
		–O9	2,127(4)
Cu1–O3	1,914(8)	–O12	2,284(5)
–O2	1,918(2)	–O11	2,506(5)
–O5	1,973(2)		
–O4	2,040(5)	V1–O3	1,642(8)
–O13	2,135(5)	–O6	1,700(3)
		–O11	1,721(6)
Cu2–O2	1,927(5)	–O9	1,814(5)
–O1	1,945(5)		
–O13	2,001(8)	V2–O7	1,676(6)
–O9	2,058(2)	–O13	1,701(7)
–O8	2,263(5)	–O4	1,728(5)
–O6	2,619(4)	–O5	1,734(5)
Cu3–O2	1,937(1)	V3–O8	1,656(6)
–O6	1,973(8)	–O12	1,662(7)
–O5	1,990(8)	–O10	1,699(7)
–O9	2,065(4)	–O1	1,917(2)
–O11	2,216(5)		

Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{KCu}_5\text{V}_3\text{O}_{13}$ und Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse von $\text{KCu}_5\text{V}_3\text{O}_{13}$ zeigt, daß der Austausch von Mg^{2+} in $\text{KMgCu}_4\text{V}_3\text{O}_{13}$ gegen Cu^{2+} gelungen ist. Beide Stoffe sind nicht miteinander isotyp, da $\text{KCu}_5\text{V}_3\text{O}_{13}$ mit trikliner Symmetrie kristallisiert. Sieht man von dieser Symmetrierniedrigung ab, besteht jedoch eine enge kristallchemische Verwandtschaft zu $\text{KMgCu}_4\text{V}_3\text{O}_{13}$. Zunächst sei in Kürze der Aufbau von $\text{KCu}_5\text{V}_3\text{O}_{13}$ beschrieben:

Wie in $\text{KMgCu}_4\text{V}_3\text{O}_{13}$ ist auch hier V^{5+} tetraedrisch von O^{2-} koordiniert. Im Kristallverband treten die VO_4 -Tetraeder zueinander isoliert auf. Strukturbestimmend ist jedoch die Verknüpfung der Cu/O-Polyeder im ${}^3[\text{Cu}_5\text{O}_{13}]$ -Gerüst. Es sind für die fünf mit Kupfer besetzten Punktlagen zwei unterschiedliche Polyeder zu beobachten. Cu(1) und Cu(3) sind trigonal bipyramidal, Cu(2), Cu(4) und Cu(5) tetragonal pyramidal koordiniert.

In Abb. 1 ist in einem Ausschnitt aus der Kristallstruktur die Verknüpfung von tetragonalen Cu(2) O_5 - und Cu(4) O_5 -Pyramiden entlang [100] dargestellt. Es ist zu erkennen, daß je zwei tetragonale Pyramiden über eine Kante zu einem Cu_2O_8 -Pyramidendoppel verknüpft sind. Die Cu_2O_8 -Baugruppen sind über Ecken zu eindimensionalen Polyedersträngen verbunden. In Abb. 2 sind die Polyederstränge von Abb. 1 um die trigonalen Cu(1) O_5 - und Cu(3) O_5 -Bipyramiden (eng schraffiert) ergänzt. Es ist zu erkennen, daß diese Bipyramiden die Polyederstränge von Abb. 1 längs [001] zu Schichten verknüpfen. Der Zusammenhalt in der dritten Dimension erfolgt durch jene Kupferpositionen (Cu(5)) (unschraffiert), die in $\text{KMgCu}_4\text{V}_3\text{O}_{13}$ durch Mg^{2+} besetzt sind. Hier

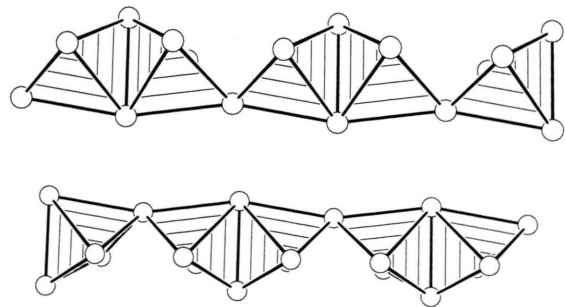


Abb. 1. Strukturausschnitt aus $\text{KCu}_5\text{V}_3\text{O}_{13}$. Verknüpfung von tetragonalen Cu(2) O_5 - und Cu(4) O_5 -Pyramiden entlang [100]. Kleine offene Kugel = O^{2-} .

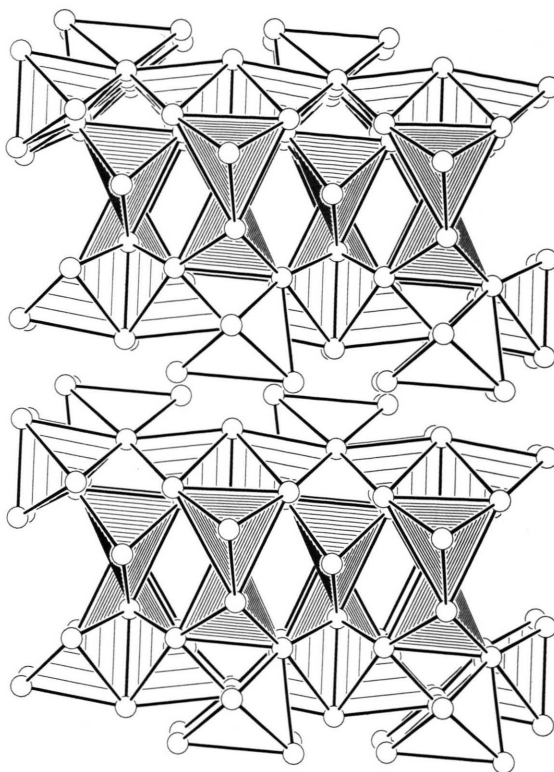


Abb. 2. Ergänzung des Strukturausschnitts von Abb. 1 um die trigonalen Bipyramiden von O^{2-} um Cu(1) und Cu(3) (enge Schraffur) und tetragonale Pyramiden um Cu(5) (ohne Schraffur).

liegt der wesentliche kristallchemische Unterschied zwischen $\text{KMgCu}_4\text{V}_3\text{O}_{13}$ und $\text{KCu}_5\text{V}_3\text{O}_{13}$. Aus der ursprünglich oktaedrischen Koordination von O^{2-} um Mg^{2+} wird in $\text{KCu}_5\text{V}_3\text{O}_{13}$ um Cu(5) eine tetragonale pyramidale. Einer der sechs Cu–O-Abstände (1,95; 1,98; 1,99; 2,13; 2,28; 2,51 Å) ist mit 2,51 Å deutlich länger als die anderen fünf und muß als Koordinationspartner ausgeschlossen werden. Cu^{2+} verändert die ursprünglich mit Mg^{2+} besetzte Oktaederlücke in eine an Oxocupraten(II) häufig beobachtete gestreckte tetragonale Pyramide.

In die im ${}^3[\text{Cu}_5\text{V}_3\text{O}_{13}]$ -Gerüst verbleibenden Hohlräume sind die K^+ -Ionen eingelagert. Sie erhalten mit den angrenzenden O^{2-} -Nachbarn eine Koordinationszahl von zehn. Diese läßt sich von einem Kuboktaeder (3+6+3-Umgebung) durch Austausch von drei O^{2-} gegen ein O^{2-} (1+6+3-Umgebung) ableiten.

$\text{KCu}_5\text{V}_3\text{O}_{13}$ bestätigt die bereits früher gemachte Beobachtung, daß der Ersatz von Mg^{2+} -Ionen gegen Cu^{2+} nicht zu identischen Verbindungen führt, da die kristallchemische Rolle von Cu^{2+} in Oxiden eine andere ist. Häufig ist Cu^{2+} Bestandteil der anionischen Teilstruktur. Dies äußert sich in stärkster Form in planaren CuO_4 -Polygonen ($\text{KMg}_3\text{CuV}_3\text{O}_{12}$ [17]), drückt sich jedoch auch in tetragonal pyramidalen Koordination aus, wenn Cu^{2+} die quadratische Pyramidenfläche zentriert ($\text{Cu}_{2-x}\text{Mg}_x\text{V}_2\text{O}_7$ [14], $\text{KMgCu}_4\text{V}_3\text{O}_{13}$ [15], $\text{BaMg}_2\text{Cu}_8\text{V}_6\text{O}_{26}$ [19]). In der hier untersuchten Verbindung $\text{KCu}_5\text{V}_3\text{O}_{13}$ kann Cu(1) und Cu(3) die Funktion eines Kations (bipyramidale Koordination) und Cu(2), Cu(4) und Cu(5) (tetragonal pyramidale Koordination) eine kristallchemische Rolle in der anionischen Teilstruktur zugesprochen werden.

Alle Rechnungen wurden auf einer IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [20, 21] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 400802, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

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

- [1] H. G. Bachmann, Beitr. Min. Petrogr. **8**, 210 (1962).
- [2] G. Le Flemm, R. Olazcuaga, Bull. Soc. Chim. Fr. **1968**, 2769 (1968).
- [3] D. J. W. Ijdo, Acta Crystallogr. **B38**, 923 (1982).
- [4] E. Pollert, Kristall u. Techn. **8**, 859 (1973).
- [5] E. V. Murashova, Yu. A. Velikodnyi, V. K. Trunov, Russ. J. Inorg. Chem. **33**, 904 (1988).
- [6] E. V. Murashova, Yu. A. Velikodnyi, V. K. Trunov, Zhu. Strukturoi Khimii **29**, 182 (1988).
- [7] J. Barbier, Europ. J. Solid State Inorg. Chem. **25**, 609 (1988).
- [8] A. Durif, J. C. Grenier, J. C. Joubert, Bull. Soc. Française Miner. Cristallogr. **89**, 407 (1966).
- [9] J. C. Joubert, J. C. Grenier, A. Durif, C. R. Acad. Sci. Fr. **260**, 2472 (1965).
- [10] M. A. Lafontaine, M. Leblanc, G. Ferey, Acta Crystallogr. **C45**, 1205 (1989).
- [11] R. Vogt, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **602**, 149 (1991).
- [12] M. Soll, R. Vogt, Hk. Müller-Buschbaum, J. Less-Comm. Met. **176**, 61 (1991).
- [13] R. Vogt, Hk. Müller-Buschbaum, J. Less-Comm. Met. **171**, 345 (1991).
- [14] R. Vogt, Hk. Müller-Buschbaum, J. Less-Comm. Met. **170**, 309 (1991).
- [15] M. von Postel, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 1713 (1993).
- [16] R. Vogt, Hk. Müller-Buschbaum, J. Alloys Comp. **176**, 69 (1991).
- [17] M. von Postel, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 617 (1993).
- [18] G. M. Sheldrick, Program for the Solution of Crystal Structures, Göttingen (1986).
- [19] G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Determination, Version 1.1 Cambridge (1976).
- [20] C. K. Johnson, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, TN (1965).
- [21] K. B. Plötz, Dissertation, Universität Kiel (1982).
- [22] N. Walker, D. Stuart, Empirical Absorption Program, Acta Crystallogr. **A39**, 158 (1983).