

Ein neuer Strukturtyp mit trigonal–bipyramidaler Koordination von Kupfer: $\text{BaMg}_2\text{Cu}_8\text{V}_6\text{O}_{26}$

R. Vogt und Hk. Müller-Buschbaum

Kiel, Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität,
Olshausenstraße 40–60, W-2300 Kiel (F.R.G.)

(Eingegangen am 24. Februar 1991)

Zusammenfassung

Einkristalle von $\text{BaMg}_2\text{Cu}_8\text{V}_6\text{O}_{26}$ wurden aus Schmelzen erhalten und röntgenographisch untersucht. Raumgruppe $P2_1/m-C_{2h}^2$ (Nr. 11) mit den Gitterkonstanten $a = 8,33 \text{ \AA}$; $b = 6,03 \text{ \AA}$; $c = 10,67 \text{ \AA}$; $\beta = 97,90^\circ$ und $Z = 1$. Cu^{2+} und Mg^{2+} besetzen die Punktlagen geordnet. Die Lage für Ba^{2+} ist statistisch unterbesetzt. Cu^{2+} kommt in der seltenen trigonal bipyramidalen Koordination vor.

Abstract

Single crystals of $\text{BaMg}_2\text{Cu}_8\text{V}_6\text{O}_{26}$ were prepared from the melt. X-ray investigations showed the space group to be $P2_1/m-C_{2h}^2$ (no. 11); $a = 8.33 \text{ \AA}$; $b = 6.03 \text{ \AA}$; $c = 10.67 \text{ \AA}$; $\beta = 97.90^\circ$ and $Z = 1$. Cu^{2+} and Mg^{2+} ions occupy lattice sites in an ordered manner but the Ba^{2+} sites are statistically underoccupied. Cu^{2+} occurs in an unusual trigonal bipyramidal coordination.

1. Einleitung

Oxovanadate mit kleinen Kationen sind seit langem bekannt. Untersuchungen über gemischte Oxovanadate mit großen und kleinen Kationen nebeneinander sind jedoch selten. Ausgehend von $\text{A}_3\text{V}_2\text{O}_8$ mit $\text{A} \equiv \text{Mg}$ [1]; Ca [2]; Mn [3, 4]; Co, Ni [5]; Cu [6, 7]; Zn [8]; Cu, Mg [9] bzw. $\text{A}_2\text{V}_2\text{O}_7$ mit $\text{A} \equiv \text{Mg}$ [10]; Ca [11]; Co, Ni [12, 13]; Cu [14, 15]; Zn [16]; Mg/Cu, Mg/Zn, Mg/Ni [17]; Zn/Ni/Co [18] wurde bisher ein Teil der kleinen A-Kationen durch ein großes Erdalkalimetall ersetzt. Dies führte zu den Verbindungen des Typs $\text{AM}_2\text{V}_2\text{O}_8$ mit $\text{AM}_2 = \text{BaMg}_2$ [19, 20]; BaCo_2 [20]; BaNi_2 [21]; BaCu_2 [22]; SrNi_2 [23]; $\text{Ba}(\text{Cu}, \text{Mg})$ und $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_8$ [24]. Aus der Reihe ACuV_2O_7 sind bekannt $\text{A} \equiv \text{Ba}$ [25]; Sr [26] und Ca [27]. Die aufgeführten Beispiele zeigen Verbindungen, in denen die Kationen (A und M) zu Vanadin im Anionenteilgitter etwa in gleicher Menge auftreten. Bisher nicht dargestellt wurden Stoffe mit einem Kationenüberschuß. Von besonderem Interesse sind hier solche Verbindungen, die Cu^{2+} enthalten. Kupfer kann in Oxometallaten nicht nur Kation, sondern auch Bestandteil des Anionenteilgitters sein. Neuere eigene Untersuchungen gingen somit in Richtung kupferreicher Oxovanadate.

Über die Kristallchemie der neuen Verbindung $\text{BaMg}_2\text{Cu}_8\text{V}_6\text{O}_{26}$ berichtet der folgende Beitrag.

2. Darstellung von $\text{BaMg}_2\text{Cu}_8\text{V}_6\text{O}_{26}$ -Einkristallen mit anschließender röntgenographischer Untersuchung

Einkristalle von $\text{BaMg}_2\text{Cu}_8\text{V}_6\text{O}_{26}$ wurden aus einer Reaktionsmischung erhalten, die über den Schmelzpunkt erhitzt worden war. Zur Reaktion wurden BaCO_3 : $\text{Mg}(\text{OH})_2$: CuO : V_2O_5 im Verhältnis von 1:1:1:1 innig vermengt und langsam bis in die Nähe des Schmelzpunktes (*ca.* 770°C) erhitzt. Anschließend wurde für eine Stunde die Schmelztemperatur um etwa 20 °C überschritten und das Präparat durch Entfernen aus dem Ofen schnell abgekühlt. Der Überschuß von BaCO_3 ist notwendig, da in der Schmelze eine teilweise Entmischung in Konkurrenzverbindungen auftritt. Unter dem Lichtmikroskop konnten die schwarzen Einkristalle mechanisch isoliert werden. Die energiedispersive Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) zeigte die Elemente Barium, Magnesium, Kupfer und Vanadin. Das Verhältnis der Elemente zueinander wurde mit standardfreier Meßtechnik zu $\text{Ba}:\text{Mg}:\text{Cu}:\text{V} = 1:2:8:6$ bestimmt.

3. Röntgenographische Untersuchung

Mit Weissenberg- und Precessionaufnahmen sowie Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die kristallographischen Daten bestimmt. Tabelle

TABELLE 1

Kristallographische Daten* und Meßbedingungen für $\text{BaMg}_2\text{Cu}_8\text{V}_6\text{O}_{26}$

Raumgruppe	$C_{2h}^2-P2_1/m$, Nr. 11
Auslöschungen	$0k0$: $k = 2n$
Gitterkonstanten	$a = 8,3261(57) \text{ \AA}$ $b = 6,0336(28) \text{ \AA}$ $c = 10,6695(43) \text{ \AA}$ $\beta = 97,902(92)^\circ$
Volumen	$530,91 \text{ \AA}^3$
Zahl d. Formeleinheiten	$Z = 1$
Symmetrieunabhängige Reflexe	1941
Verwendete Reflexe	884 ($F_0 > 6\sigma F_0$)
Gütefaktor bei isotroper Verfeinerung	0,0720
Diffraktometer	4-Kreis, Siemens AED 2
Strahlung/Monochromator	Mo $K\alpha$ /Graphit
2θ -Bereich	5–70°
Meßmodus	background–peak–background
Time/step	1,5–4,0 s
Korrekturen	Polarisations- und Lorentzfaktor/Untergrund/ empirische Absorption

*Standardabweichungen in Klammern.

TABELLE 2

Atomparameter^a für BaMg₂Cu₄V₆O₂₆ in der Raumgruppe C_{2h}²-P2n/m sind folgende Punktlagen besetzt

	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)
½Ba	(2e)	0,4870(4)	0,250	0,0928(3)	1,29(6)
Mg	(2e)	0,1920(9)	0,250	0,8548(7)	0,24(11)
Cu1	(4f)	0,1067(2)	0,0000(5)	0,2720(2)	0,69(3)
Cu2	(2e)	0,3918(4)	0,250	0,3908(4)	1,47(6)
Cu3	(2e)	0,1428(4)	0,250	0,5577(3)	1,30(6)
V1	(2e)	0,8176(5)	0,250	0,3750(4)	0,68(6)
V2	(2e)	0,8661(5)	0,250	0,0014(4)	0,69(6)
V3	(2e)	0,5292(5)	0,250	0,7115(4)	0,58(6)
O1	(4f)	0,130(1)	0,000(3)	0,698(1)	0,82(17)
O2	(4f)	0,755(2)	0,024(3)	0,023(1)	1,28(21)
O3	(4f)	0,654(1)	0,018(3)	0,722(1)	1,07(20)
O4	(2e)	0,387(2)	0,250	0,580(2)	1,40(33)
O5	(2e)	0,030(2)	0,250	0,110(2)	1,33(32)
O6	(2e)	0,425(2)	0,250	0,836(2)	1,36(33)
O7	(2e)	0,157(2)	0,250	0,379(2)	0,57(24)
O8	(2e)	0,903(3)	0,250	0,531(2)	1,55(34)
O9	(2e)	0,942(2)	0,250	0,843(2)	1,10(30)
O10	(2e)	0,620(3)	0,250	0,373(2)	1,59(36)

^aStandardabweichungen in Klammern.

TABELLE 3

Interatomare Abstände^a in Å für BaMg₂Cu₄V₆O₂₆

½Ba–O6	2,713(20)		Cu3–O7	1,921(18)	
½Ba–O2	2,762(14)	(2×)	Cu3–O8	1,976(21)	
½Ba–O2	2,798(15)	(2×)	Cu3–O4	2,016(21)	
½Ba–O3	2,921(14)	(2×)	Cu3–O1	2,139(14)	(2×)
½Ba–O10	3,041(21)				
½Ba–O6	3,172(6)	(2×)			
Cu1–O7	1,905(10)		Mg–O6	1,973(22)	
Cu1–O9	1,951(12)		Mg–O9	2,069(21)	
Cu1–O3	1,992(12)		Mg–O2	2,113(16)	(2×)
Cu1–O1	2,043(12)		Mg–O1	2,260(15)	(2×)
Cu1–O5	2,316(15)				
Cu1–O8	2,595(18)				
Cu2–O10	1,934(22)		V1–O10	1,644(22)	
Cu2–O7	1,947(18)		V1–O8	1,721(21)	
Cu2–O4	2,020(21)		V1–O1	1,777(15)	(2×)
Cu2–O3	2,022(15)	(2×)			
V2–O5	1,663(19)		V3–O6	1,689(22)	
V2–O2	1,683(16)	(2×)	V3–O4	1,710(19)	
V2–O9	1,884(21)		V3–O3	1,734(15)	(2×)

^aStandardabweichungen in Klammern.

1 gibt diese mit den Meßbedingungen wieder. Mit dem Programm SHELXS-86 [28] gelang die Zuordnung der Schweratomlagen. Die Sauerstoffpositionen konnten mit Fouriersynthesen bestimmt werden. Fourierrechnungen und Parameterverfeinerungen erfolgten mit dem Programm SHELX-76 [29]. Tabelle 2 gibt die Parameter bei isotroper Verfeinerung der Temperaturfaktoren wieder. In Tabelle 3 sind die wichtigsten Metall-Sauerstoff-Abstände aufgeführt.

4. Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{BaMg}_2\text{Cu}_8\text{V}_6\text{O}_{26}$

Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, bildet $\text{BaMg}_2\text{Cu}_8\text{V}_6\text{O}_{26}$ einen eigenen, relativ komplizierten Strukturtyp, der sich durch fünf verschiedene Koordinationspolyeder auszeichnet. Zum besseren Verständnis der Kristallstruktur werden in Abb. 1 die Einzelpolyeder zusammengestellt. Unproblematisch ist die Koordination von O^{2-} um V^{5+} und Mg^{2+} . Als Beispiel ist in Abb. 1(a) die tetraedrische Umgebung von V(2) durch O(2), O(5) und O(9) gezeichnet. Wie Abb. 1(b) zeigt, sind die Mg^{2+} -Positionen oktaedrisch mit Abständen von 1,97–2,07 Å und 2,11–2,26 Å durch O^{2-} koordiniert. Spitze und Fuß (O(6) und O(9)) der MgO_6 -Oktaeder sind in Bezug auf die Abstände in der Oktaederbasisfläche im Mittel um 7,6% gestaucht. Interessanter ist

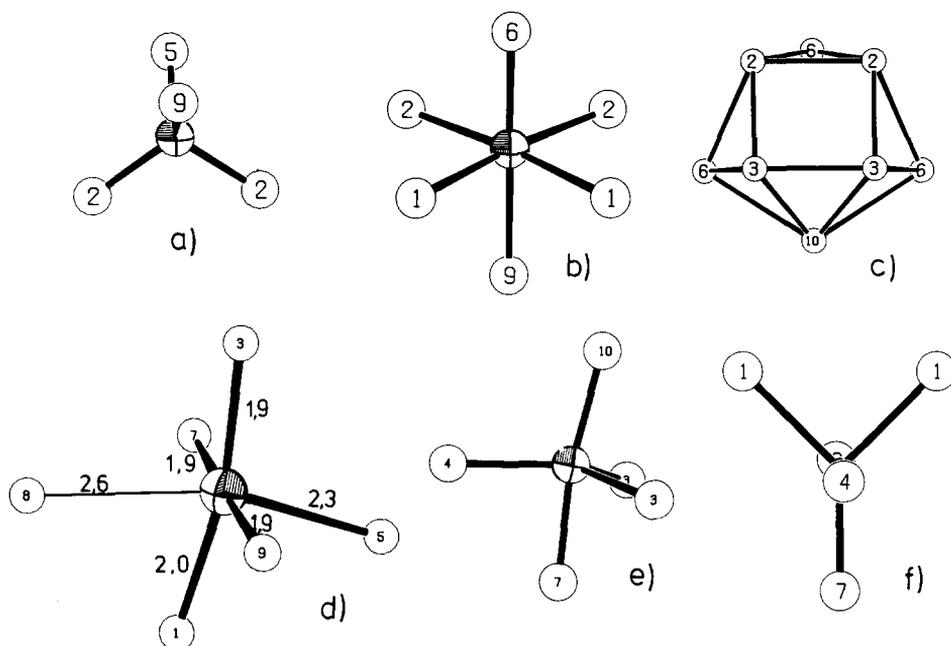


Abb. 1. Darstellung von Einzelpolyedern in $\text{BaMg}_2\text{Cu}_8\text{V}_6\text{O}_{26}$: (a) VO_4 -Tetraeder; (b) MgO_6 -Oktaeder; (c) BaO_{6+3+1} - und (d) Cu(1)O_{4+1+1} -Polyeder; (e) Cu(2)O_5 - und (f) Cu(3)O_5 -Bipyramiden.

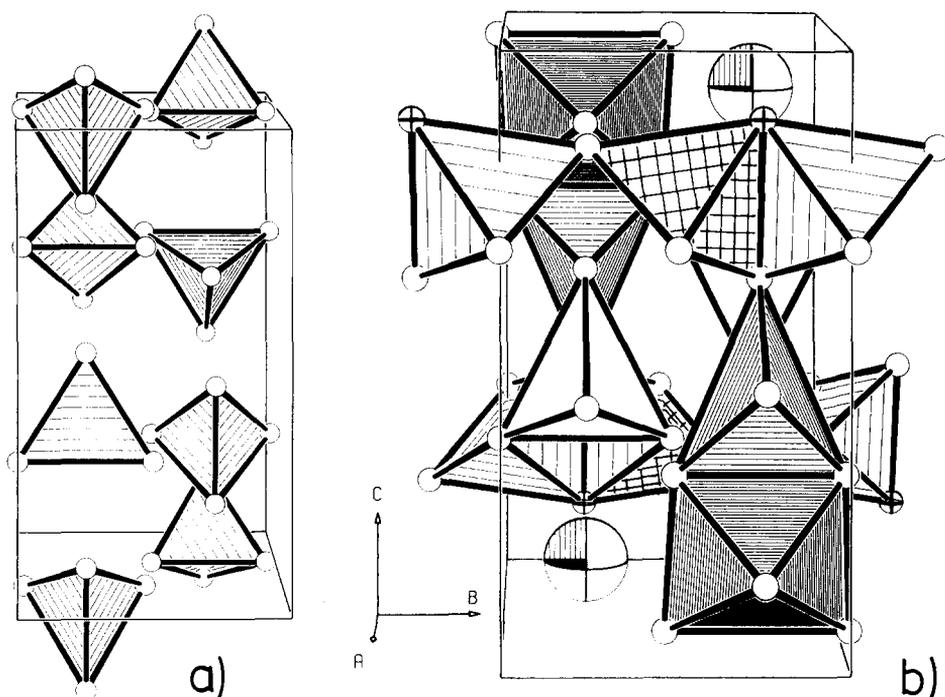


Abb. 2. (a) Anordnung der VO_4 -Tetraeder im Bereich einer Elementarzelle; (b) Verknüpfung der Polyeder um Cu^{2+} (weit und gekreuzt schraffierte tetragonale Pyramide, offene und eng schraffierte Bipyramide) und Mg^{2+} (eng schraffiertes Oktaeder). Symbole: Kleine offene Kugel, O^{2-} ; große Kugel mit Segment, Ba^{2+} .

das Polyeder um die Ba^{2+} -Ionen. Wie Abb. 1(c) zeigt, ist eine $(6+3+1)$ -Koordination zu beobachten. Dieses Polyeder kann aus einem Kuboktaeder (Koordination, $3+6+3$), in dem 3 O^{2-} -Ionen gegen ein zentral angeordnetes O^{2-} -Ion ersetzt wurden, abgeleitet werden. Eine $(6+3+1)$ -Koordination um Ba^{2+} wurde auch in $\text{Ba}_{10}\text{Fe}_3\text{Pt}_2\text{Cl}_2\text{O}_{25}$ [30] und $\text{Ba}_5\text{IrIn}_2\text{Al}_2\text{ClO}_{13}$ [31] beobachtet, allerdings mit dem entscheidenden Unterschied, daß der einzelne eine Spitze bildende Sauerstoff in diesen Strukturen ein wesentlich größeres Cl^- -Ion ist. Bemerkenswert ist schließlich auch die Koordination der drei mit Cu^{2+} besetzten Punktlagen. Die in Tabelle 2 aufgeführte Lage (4f) ist von 6 O^{2-} -Ionen mit stark streuenden Abständen umgeben. Wie die in Abb. 1(d) eingezeichneten Abstände zeigen, handelt es sich um eine $(4+1+1)$ -Koordination, die als unterschiedlich gestrecktes Oktaeder aufgefaßt werden kann. Unter Vernachlässigung des längsten Abstandes (2,6 Å) resultiert die für Oxocuprate(II) häufig beobachtete gestreckte tetragonale Pyramide. Der Abstand zur Pyramidenspitze ist gegenüber den Abständen in der Basisfläche um rund 17% länger. Die verbleibenden Lagen Cu(2) und Cu(3) (Punktlagen (2e) in Tabelle 2) zeigen die in Abb. 1(e) und Abb. 1(f) wiedergegebenen Koordinationspolyeder, die als gering deformierte trigonale Bipyramiden beschrieben werden können. Cu^{2+} in trigonalen Bipyramiden wurde bisher

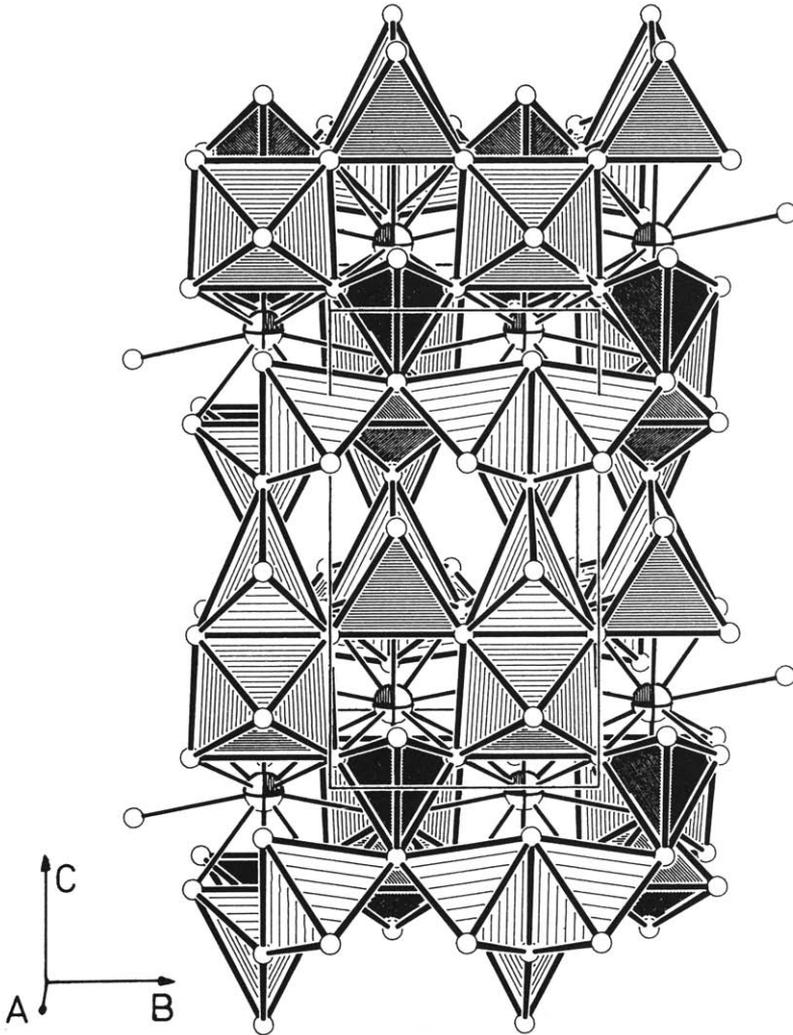


Abb. 3. Perspektivische Wiedergabe der Polyederverknüpfung in $\text{BaMg}_2\text{Cu}_8\text{V}_6\text{O}_{26}$. Symbole wie in Abb. 2 beschrieben.

an $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ [32], Cu_3WO_6 [33], $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [34], $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [35] und $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_8$ [36] beobachtet.

Die Anordnung der Polyeder im Bereich einer Elementarzelle ist durch Abb. 2 und 3 illustriert. Abbildung 2(a) zeigt, daß die VO_4 -Tetraeder zueinander isoliert auftreten. Abbildung 2(b) ergänzt diese um die Polyeder um Cu^{2+} und Mg^{2+} . Durch unterschiedlich dichte Schraffur sind zwei kantenverknüpfte tetragonale Pyramiden um Cu^{2+} hervorgehoben. Die Verknüpfung erfolgt über Kanten der Pyramidendreiecksflächen. Längs [010] sind die Cu_2O_8 -Pyramidendoppel über Ecken zu eindimensionalen Ketten verbunden. Abbildung 2(b) zeigt ferner, daß die trigonalen Bipyramiden um $\text{Cu}(2)$ (offen

gezeichnete Bipyramide) und Cu(3) (eng schraffierte Bipyramide) untereinander über eine Kante verknüpft sind. Es entstehen Cu_2O_8 -Bipyramidendoppel. Zwei der beschriebenen Ketten aus tetragonal Cu_2O_8 -Pyramidendoppel werden durch die trigonal bipyramidal koordinierten Cu^{2+} -Ionen zu einem Netz verknüpft. Schließlich ist in Abb. 2(b) noch die oktaedrische Umgebung von Mg^{2+} eingezeichnet, die durch eine Kante mit der Cu(3) O_6 -Bipyramide verknüpft ist. Die als Kugel dargestellten Ba^{2+} -Ionen füllen die großen Hohlräume der Elementarzelle auf. Die Elektronendichte der mit Ba^{2+} besetzten Punktlage zeigt, daß die Ba–O-Polyeder im statistischen Mittel nur zur Hälfte besetzt sind. Interessant ist, daß trotz der Einlagerung der VO_4 -Tetraeder von Abb. 2(a) in Abb. 2(b) Kanäle offen bleiben, die längs [100] den Kristallverband durchziehen (Abb. 3).

Kupfer übernimmt in Oxometallaten mit tetragonal pyramidal oder trigonal bipyramidalen Koordination die Rolle eines Kations [37].

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage CRVAX8550 der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [38, 39] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Zusammenarbeit mbH., D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55237, des Autors und Zeitschriftentitels angefordert werden.

Dank

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

Literatur

- 1 R. Gopal und C. Calvo, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 30 (1974) 2491.
- 2 V. K. Trunov, Y. A. Velikodnyi, E. V. Murasheva und V. D. Zhuravlev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 270 (1983) 886.
- 3 E. Dorm und B. O. Marinder, *Acta Chem. Scand.*, 21 (1967) 590.
- 4 A. G. Nord, *Neues Jahrb. Mineral.*, 1984 (1984) 283.
- 5 E. E. Sauerbrei, R. Faggiani und C. Calvo, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 30 (1974) 2907.
- 6 D. Mercurio-Lavaud und B. Frit, *C. R. Acad. Sci.*, C277 (1973) 1101.
- 7 D. Mercurio-Lavaud und B. Frit, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 29 (1973) 2737.
- 8 R. Gopal und C. Calvo, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 1004.
- 9 R. Vogt und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, 170 (1991) 309
- 10 N. Krishnamachari und C. Calvo, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 1629.
- 11 R. Gopal und C. Calvo, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.*, 137 (1973) 67.
- 12 H. Fuess, E. F. Bertaut, R. Pauthenet und A. Durif, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 26 (1970) 2036.
- 13 E. E. Sauerbrei, R. Faggiani und C. Calvo, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 29 (1973) 2304.
- 14 R. D. Shannon und C. Calvo, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 3944.

- 15 J. Coing-Boyat, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 38 (1982) 1546.
- 16 R. Gopal und C. Calvo, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 3056.
- 17 M. Soll, R. Vogt und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, im Druck.
- 18 M. Soll, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, 1989.
- 19 Y. A. Velikodnyi, V. K. Trunov, V. D. Zhuravlev und L. G. Makarevich, *Kristallografiya*, 27 (1982) 226.
- 20 R. Wichmann und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 534 (1986) 153.
- 21 R. Wichmann und Hk. Müller-Buschbaum, *Rev. Chim. Miner.*, 21 (1984) 824.
- 22 R. Vogt und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 591 (1990) 167
- 23 R. Wichmann und Hk. Müller-Buschbaum, *Rev. Chim. Miner.*, 23 (1986) 1.
- 24 R. Vogt und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 25 R. Vogt und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, im Druck.
- 26 R. Vogt und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 594 (1991) 117
- 27 R. Vogt und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 594 (1991) 119
- 28 G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for the Solution of Crystal Structures*, Göttingen 1986.
- 29 G. M. Sheldrick, *SHELX-76 Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- 30 W. Leib und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 551 (1987) 7.
- 31 M. Neubacher und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, im Druck.
- 32 R. D. Shannon und C. Calvo, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 39 (1973) 1338.
- 33 E. Gebert und L. Kihlborg, *Acta Chem. Scand.*, 23 (1969) 221.
- 34 D. Meraerio-Lavaud und B. Frit, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 29 (1973) 2737.
- 35 J. Coing-Boyat, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 38 (1982) 1546.
- 36 S. J. Poulsen und C. Calvo, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 917.
- 37 Hk. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 741
- 38 C. K. Johnson, *Rep. ORNL-3794*, 1965 Oak Ridge National Laboratory, TN.
- 39 K.-B. Plötz, *Dissertation*, Universität Kiel, 1982.