

Synthese und Kristallstruktur von $\text{BaVO}_{2,5}$

Dieter Chales de Beaulieu und Hanskarl Müller-Buschbaum*

Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel,
D-2300 Kiel, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 8. Oktober 1981. Angenommen 29. Oktober 1981)

Preparation and Crystal Structure of $\text{BaVO}_{2,5}$

Single crystals of $\text{BaVO}_{2,5}$ were prepared by high temperature LASER-technique under a hydrogen atmosphere. The X-ray investigation leads to a trigonal symmetry ($a = 571.8$; $c = 1161.3$ pm, space group $C_{3v}^1 - P\bar{3}m1$). $\text{BaVO}_{2,5}$ consists of a closest sphere packing of oxygen with a sequence of cubic and hexagonal layers of the type ...ccchh... The consequences in respect to the coordination of Ba^{2+} and V^{3+} are discussed.

(Keywords: Barium; Oxygen; Single crystal; Vanadium; X-ray)

Einleitung

Bariumoxovanadate mit niederen Oxidationsstufen des Vanadins sind außergewöhnlich selten. Beschränkt man sich auf die Wertigkeiten V^{3+} und V^{2+} , so sind bisher nur zwei Verbindungen mit zwei Phasen dargestellt worden. BaV_2O_4 ¹ enthält ausschließlich V^{3+} , $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$ ² und die Phasen $\text{Ba}_3\text{VO}_{4+x}$ ($0 < x < 1$)³ und BaVO_{2+x} ($0 < x < 1$)⁴ sind gemischtvalente Stoffe mit V^{3+} und V^{2+} . Die Ursachen hierfür liegen auf präparativem Gebiet, da es schwierig ist, in Gegenwart von stark alkalischem BaO bei Festkörperreaktionen die niederen Oxidationsstufen des Vanadins zu stabilisieren. Mit der an $\text{SrV}_{10}\text{O}_{15}$ ⁵ und $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$ ² entwickelten Hochtemperatur-Reduktionstechnik ist es jedoch jetzt möglich, Oxovanadate(III) zu präparieren. Hier wird über Synthese und Aufbau von $\text{BaVO}_{2,5}$ berichtet.

Experimentelles

Herstellung von $\text{BaVO}_{2,5}$ -Einkristallen

Zur Synthese von $\text{BaVO}_{2,5}$ werden $\text{BaCO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 = 2:1$ innigst vermischt und zu Tabletten von etwa 10 mm Durchmesser und 15 mm Länge verpreßt.

Diese Preßlinge werden in H_2 -Atmosphäre 24 h auf $1300^\circ C$ erhitzt. Hierdurch wird $BaCO_3$ zu BaO abgebaut und der überwiegende Teil V_2O_5 zu VO_2/V_2O_3 reduziert. Die gebildeten Oxide reagieren zunächst miteinander unter Bildung von $BaVO_3$ ^{6,7}, welches anschließend weiter zu $BaVO_{3-x}$ reduziert wird. Mit einer CO_2 -LASER-Technik^{8,9} ist es möglich, die so vorbehandelten Tabletten auf $2000^\circ C$ zu erhitzen. Da die LASER-Strahlung in einer dünnen Oberflächenschicht absorbiert wird, ist nur der obere Teil der Tablette einer Hochtemperaturreaktion unterworfen. Innerhalb des steilen Temperaturgradienten, der sich bei dieser Arbeitstechnik immer ausbildet, entstehen kleine Einkriställchen von $BaVO_{2,5}$, die mit Hilfe einer energiedispersiven Elektronenstrahlmikroanalyse (Rasterelektronenmikroskop Jeol T200 und ED-System PGT-III) untersucht wurden.

Bestimmung der Kristallstruktur von $BaVO_{2,5}$

Mit Weissenberg-, Precessions- und Diffraktometermethoden wurden die Gitterkonstanten der trigonalen Elementarzelle (*Laue*-Aufnahme) mit

$$a = 571,8 \quad c = 1161,3 \text{ pm}$$

bestimmt. Da keine systematischen Auslöschungen beobachtet wurden, kommen zunächst die charakteristischen Raumgruppen $D_{3d}^3-P\bar{3}m1$, $D_{3d}^1-P\bar{3}1m$, C_{3v}^2-P31m , C_{3v}^1-P3m1 und D_3^2-P321 und D_3^1-P312 in Frage. Wegen der Bedingung $F_{(hkl)} \neq F_{(khl)}$ stehen nur noch folgende drei Raumgruppen zur Auswahl: $P\bar{3}m1$, $P3m1$ und $P321$. Im Verlauf der Strukturverfeinerung mußte die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{3}m1$ zugunsten der azentrischen $P3m1$ verlassen werden. Mit dreidimensionalen Pattersonsynthesen wurden die Positionen der schweren Atome, durch *Fourier*- und (F_0-F_c) -Synthesen die Lagen der O^{2-} -Ionen bestimmt. Die verfeinerten Parameter (Rechenprogramm SHELX 76¹⁰) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Da die Ba^{2+} -Ionen Abweichungen vom isotropen Schwingungsverhalten zeigten, wurden diese anisotrop verfeinert und die freien Parameter U_{11} und U_{33} in Tabelle 1 aufgenommen. Mit den Parametern von Tabelle 1 berechnet sich für 501 symmetrieunabhängige Reflexe (Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100) ein Gütefaktor von $R = 0,063$.

Tabelle 2 enthält die wichtigsten Metall-Sauerstoffabstände. Die Liste der Strukturparameter wird an anderer Stelle¹¹ veröffentlicht.

Diskussion

Die röntgenographische Untersuchung von $BaVO_{2,5}$ zeigt, daß diese Verbindung nicht mit dem formelgleich zusammengesetzten Perowskit $SrVO_{2,5}$ isotyp ist¹². Die Unterschiede im Aufbau von $BaVO_{2,5}$ betreffen die Koordination der Ba^{2+} -Ionen und die Verknüpfung der Oktaeder um V^{3+} .

Die unterschiedliche Koordination von Ba_I-Ba_V durch O^{2-} demonstriert Abb. 1. Es ist zu erkennen, daß Ba_I , Ba_{II} und Ba_{IV} 12 O^{2-} -

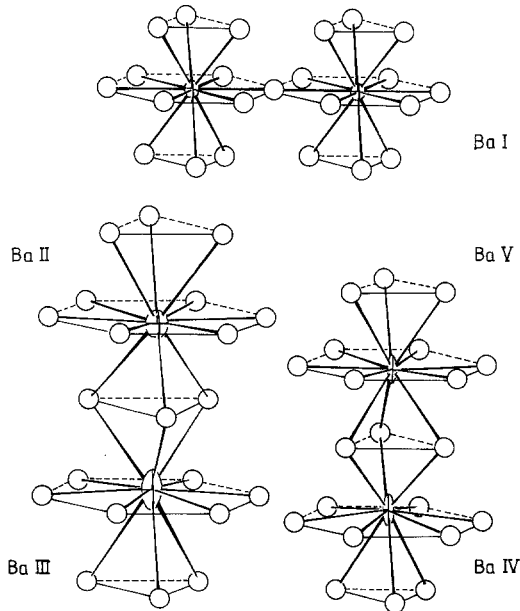
Tabelle 1. Parameter für BaVO_{2,5}. In der Raumgruppe C_{3v}¹—P3m 1 sind folgende Punktlagen besetzt (Standardabweichungen in Klammern)

	Punkt- lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₃₃ [Å ²]
Ba _I	(1 a)	0,0	0,0	0,0	—	0,0142 (0,0007)	0,0206 (0,0013)
Ba _{II}	(1 b)	0,3333	0,6666	0,7848 (0,0007)	—	0,0213 (0,0013)	0,0338 (0,0023)
Ba _{III}	(1 b)	0,3333	0,6666	0,4085 (0,0010)	—	0,0156 (0,0010)	0,0685 (0,0043)
Ba _{IV}	(1 c)	0,6666	0,3333	0,2191 (0,0007)	—	0,0049 (0,0010)	0,0579 (0,0033)
Ba _V	(1 c)	0,6666	0,3333	0,5864 (0,0008)	—	0,0043 (0,0009)	0,0466 (0,0031)
V _I	(1 a)	0,0	0,0	0,4949 (0,0012)	0,0146 (0,0012)	—	—
V _{II}	(1 b)	0,3333	0,6666	0,0862 (0,0008)	0,0044 (0,0015)	—	—
V _{III}	(1 a)	0,0	0,0	0,6938 (0,0012)	0,0220 (0,0027)	—	—
V _{IV}	(1 a)	0,0	0,0	0,2753 (0,0009)	0,0056 (0,0014)	—	—
V _V	(1 c)	0,6666	0,3333	0,8726 (0,0010)	0,0243 (0,0024)	—	—
O _I	(3 d)	0,507 (0,0007)	0,014 (0,0014)	0,001 (0,0025)	0,0447 (0,0068)	—	—
O _{II}	(3 d)	0,162 (0,0039)	0,324 (0,0077)	0,189 (0,0025)	0,0268 (0,0065)	—	—
O _{III}	(3 d)	0,151 (0,0019)	0,302 (0,0038)	0,599 (0,0016)	0,0001 (0,0028)	—	—
O _{IV}	(3 d)	0,835 (0,0023)	0,670 (0,0023)	0,799 (0,0016)	0,0012 (0,0028)	—	—
O _V	(3 d)	0,842 (0,0057)	0,684 (0,0028)	0,393 (0,0024)	0,0172 (0,0045)	—	—

Nachbarn besitzen, mit einer kubisch dichten Packung, Ba_{III} und Ba_V dagegen liegen in einer hexagonal dicht gepackten O²⁻-Umgebung. Diese Unterschiede in der Sauerstoffpackung um Ba²⁺ äußern sich parallel dazu in der Verknüpfung von VO₆-Oktaedern. Wie Abb. 2 zeigt, gibt es Bereiche, in denen wie in den kubischen Perowskiten, die Oktaeder dreidimensional ausschließlich über Ecken verknüpft sind, neben solchen in denen eine eindimensionale Verknüpfung über Oktaederflächen erfolgt. Diese eindimensionale Verknüpfung der Oktaeder entspricht einer hexagonal dichten Sauerstoffpackung, wie sie in BaNiO₃ vorliegt.¹³ Jede Elementarzelle enthält 5 Sauerstoffsichten, drei mit

Tabelle 2. *Interatomare Abstände [pm] für BaVO_{2,5}*

Ba_I		Ba_{II}	
— O _I	: 286 (6 ×)	— O _I	: 304 (3 ×)
— O _{II}	: 272 (3 ×)	— O _{III}	: 282 (3 ×)
— O _{IV}	: 285 (3 ×)	— O _{IV}	: 286 (6 ×)
Ba_{III}		Ba_{IV}	
— O _{II}	: 306 (3 ×)	— O _I	: 299 (3 ×)
— O _{III}	: 286 (3 ×)	— O _{II}	: 288 (6 ×)
— O _V	: 287 (6 ×)	— O _V	: 267 (3 ×)
Ba_V		V_I	
— O _{III}	: 287 (6 ×)	— O _{III}	: 192 (3 ×)
— O _{IV}	: 298 (3 ×)	— O _V	: 196 (3 ×)
— O _V	: 284 (3 ×)		
V_{II}		V_{III}	
— O _I	: 198 (3 ×)	— O _{III}	: 186 (3 ×)
— O _{II}	: 207 (3 ×)	— O _{IV}	: 204 (3 ×)
V_{IV}		V_V	
— O _{II}	: 189 (3 ×)	— O _I	: 218 (3 ×)
— O _V	: 207 (3 ×)	— O _{IV}	: 187 (3 ×)

Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Koordinationspolyeder um Ba²⁺ in BaVO_{2,5}

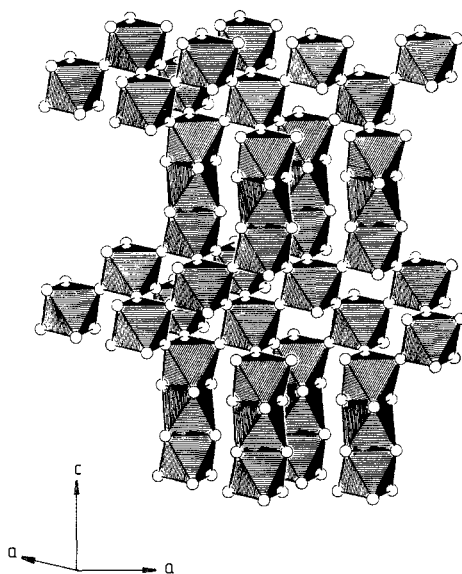


Abb. 2. Perspektivische Darstellung der Oktaederverknüpfung um V^{3+} in $\text{BaVO}_{2,5}$

kubischer und zwei mit hexagonaler Anordnung, was zu einer Packungsabfolge ...ccch... führt. Dieselbe Sequenz wird auch im $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ -Typ¹⁴ gefunden, ohne daß dieser mit $\text{BaVO}_{2,5}$ isotyp ist. In $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ umgeht die Natur eine Flächenverknüpfung von Oktaedern durch eine Kationenleerstelle, die geordnet auftritt und das mittlere von drei flächenverknüpften Oktaedern betrifft.

Interessant ist in diesem Zusammenhang die von *Katz* und *Ward*¹⁵ aufgestellte Hypothese, daß alle ternären Oxoverbindungen mit flächenverknüpften Oktaedern Ba^{2+} als großes Kation enthalten müssen. Eigene Versuche führten auch zu Einkristallen von $\text{SrVO}_{2,5}$. Diese Verbindung kristallisiert rhomboedrisch und besitzt als schwach verzerrter Perowskit eine kubische Schichtabfolge mit ausschließlicher Oktaeder-Eckenverknüpfung.

Dank

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage (PDP 10) des Rechenzentrums der Universität Kiel durchgeführt.

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

Literatur

- ¹ Rüdorff W., Becker H., Z. Naturforsch. **9 b**, 613 (1954).
- ² Chales de Beaulieu D., Müller-Buschbaum Hk., Z. Naturforsch. **35 b**, 669 (1980).
- ³ Jansen P. W. J., Spitsbergen U., de Wolff P. M., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **84**, 821 (1965).
- ⁴ Gushee B. F., Katz L., Ward R., J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5601 (1957).
- ⁵ Chales de Beaulieu D., Müller-Buschbaum Hk., Z. anorg. allg. Chem. **472**, 33 (1981).
- ⁶ Palanisamy T., Gopalakrishnan J., Sastri M. V. C., Z. anorg. allg. Chem. **415**, 275 (1975).
- ⁷ Feltz A., Schmalfuß S., Z. anorg. allg. Chem. **417**, 130 (1975).
- ⁸ Müller-Buschbaum Hk., Pausch H., Z. Naturforsch. **34 b**, 371 (1979).
- ⁹ Müller-Buschbaum Hk., Pausch H., Z. Naturforsch. **34 b**, 375 (1979).
- ¹⁰ Sheldrick G. M., SHELX 76, Program System for Crystal Structure Determination. University of Cambridge, 1976.
- ¹¹ Chales de Beaulieu D., Dissertation, Kiel, 1981.
- ¹² Kestigian M., Dickinson J. D., Ward R., J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5598 (1957).
- ¹³ Lander J. J., Acta Cryst. **4**, 148 (1951).
- ¹⁴ Galasso F. S., Katz L., Acta Cryst. **14**, 647 (1961).
- ¹⁵ Katz L., Ward R., Inorg. Chem. **3**, 205 (1964).