Untersuchung einer kupferreichen Phase $\text{Cu}_{0.64}\text{V}_2\text{O}_5$

Investigation of the Phase $\text{Cu}_{0.64}\text{V}_2\text{O}_5$

H.-P. CHRISTIAN¹ und Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **29b**, 713–715 [1974]; eingegangen am 12. September 1974)

Copper vanadium oxide, Crystal structure

Single crystals of $\text{Cu}_{0.64}\text{V}_2\text{O}_5$ were prepared by hydrothermal synthesis. The X-ray investigation shows an orthorhombic unit cell: $a = 11.313$, $b = 4.804$ and $c = 3.613$ Å, space group $\text{D}_{2h}^{13}\text{Pmm}$. $\text{Cu}_{0.64}\text{V}_2\text{O}_5$ has a network equal to that of V_2O_5 . Copper is inserted between the layers with an extraordinary coordination and remarkable long Cu–O distances.

I. Einleitung

Ternäre Oxoverbindungen mit Kupfer in den Oxidationsstufen Cu^{2+} und Cu^{3+} sind sehr häufig quadratisch planar von O^{2-} umgeben. Als Beispiele seien genannt: Li_2CuO_2 ², NaCuO_2 ³, KCuO_2 ³, CaCu_2O_4 ⁴, Sr_2CuO_3 ⁵ und SrCuO_2 ⁶. Seltener ist für Cu^{2+} schon die Koordinationszahl $\text{KZ} = 6$ mit oktaedrischer bzw. verzerrt oktaedrischer Umgebung, wie sie in den Perowskiten vom Typ Ba_2CuWO_6 ⁷ oder in der Verbindung Cu_3TeO_6 ⁸ vorkommt. Der häufig auftretende K_2NiF_4 -Bautyp (Beispiele: SE_2CuO_4 , $\text{SE} = \text{Pr, Nd, Sm, Gd}$) sollte Cu^{2+} ebenfalls oktaedrisch koordiniert enthalten, was nach neuesten Untersuchungen jedoch nicht zutrifft. In Nd_2CuO_4 ⁹ besitzt Cu^{2+} ebenfalls ausschließlich quadratisch planare Sauerstoffumgebung.

Oxovanadate mit Cu^{2+} zeigen neben oktaedrischer Koordination für Cu^{2+} ^{10,11} auch trigonal bipyramidale Umgebung¹². Daneben gibt es weitere Vanadate mit verzerrten und unübersichtlichen Koordinationspolyedern. In CuVO_3 ¹³ ist die Sechserkoordination noch zu erkennen, während in einigen kristallinen Phasen $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ¹⁴ die Koordinationspolyeder undefiniert sind. Für systematische Untersuchungen der Koordination von Cu^{2+} durch O^{2-} sind die letztgenannten Oxovanadate besonders interessant, da hier die Koordinationspolyeder für Cu^{2+} durch ein vorgegebenes Kristallgitter festgelegt werden.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, Institut für Anorganische Chemie der Universität, D-2300 Kiel, Olshausenstraße 40–60, Haus 22.

II. Darstellung einer neuen Phase $\text{Cu}_{0.64}\text{V}_2\text{O}_5$

Phasen vom Typ $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ wurden bereits von CASALOT *et al.*¹⁵ auf dem Wege von Feststoffreaktionen präpariert. Von den Autoren wurden drei verschiedene Phasen, von denen die hier interessierende α -Phase $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < x < 0,02$) eine feste Lösung von Cu in V_2O_5 darstellt, beobachtet. In vorliegender Untersuchung gelang durch Hydrothermalsynthese die Darstellung einer sehr viel kupferreicheren α -Phase. Werden beispielsweise NH_4VO_3 und CuO im Molverhältnis 2:1 in 0,1 M NaOH bei einem Druck von 2,1 Kbar und bei einer Temperatur von 500 °C *ca.* fünf Tage in einem Stahlautoklaven erhitzt, so entstehen gut ausgebildete schwarze Einkristalle. Die analytische Zusammensetzung der isolierten Kristalle wurde mittels Atomabsorption und Polarographie bestimmt. Das gefundene Metallverhältnis von Cu : V = 0,32 : 1 ergibt somit eine Zusammensetzung der Kristalle $\text{Cu}_{0.64}\text{V}_2\text{O}_5$.

Die absolut bestimmte Menge Vanadin umgerechnet auf V_2O_5 ergab zusammen mit der absolut bestimmten Menge Kupfer die Einwaage. Die röntgenographische Untersuchung bestätigt die Richtigkeit der Umrechnung von V auf V_2O_5 .

III. Röntgenographische Untersuchung von $\text{Cu}_{0.64}\text{V}_2\text{O}_5$

Die aus der Hydrothermalsynthese erhaltenen Einkristalle ergaben mit einem Satz Weißberg- und Precessionaufnahmen sowie Diffraktometerdaten eine orthorhombische Elementarzelle mit

$$a = 11,313, \quad b = 4,804 \quad \text{und} \quad c = 3,613 \text{ Å.}$$

Die systematisch vorhandenen Reflexe $[(hkl), (0kl), (hk0)$ und $(0k0)$ alle vorhanden, $(h0l)$ mit $h+l=2n$; $(h00)$, $(00l)$ je mit $2n$] führen zu den charakteristischen Raumgruppen D_{2h}^{13} -Pmmn bzw. C_{2v}^7 -Pmn2₁. Mit 319 unabhängigen Diffraktometerdaten (Philips PW 1100) wurden dreidimensionale Pattersonsynthesen berechnet, deren stärkste Vektoren die Metallverteilung des V_2O_5 -Kristallgitters im wesentlichen wiedergeben. Gegenüber reinem V_2O_5 auftretende starke Vektoren sind charakteristisch für die Position des Kupfers im V_2O_5 -Gerüst. Die so ermittelten Parameter wurden verfeinert und führten zu den in Tab. I wiedergegebenen Werten:

Tab. I. Punktlagen von Cu, V und O in der Raumgruppe D_{2h}^{13} -Pmmn für $\text{Cu}_{0.64}\text{V}_2\text{O}_5$.

Cu	in 2b mit	$x = 0$	$y = 0,6385$	$z = 0,5$
V	in 4f mit	$x = 0,1519$	$y = 0,1078$	$z = 0$
O _I	in 4f mit	$x = 0,136$	$y = 0,447$	$z = 0$
O _{II}	in 4f mit	$x = 0,322$	$y = 0,012$	$z = 0$
O _{III}	in 2a mit	$x = 0$	$y = 0,983$	$z = 0$

Der Gütefaktor beträgt bei isotroper Verfeinerung der Temperaturfaktoren $R = 0,076$, bei anisotroper $R = 0,049$, so daß auf die Wiedergabe einer Gegenüberstellung berechneter mit beobachteten Daten verzichtet werden kann. Die ausgeführten Rechnungen haben weiterhin gezeigt, daß es keinen Hinweis für die niedrigere Symmetrie C_{2v}^7 gibt.

IV. Beschreibung und Diskussion

Die voranstehend beschriebene Kristallstruktur von $\text{Cu}_{0.64}\text{V}_2\text{O}_5$ unterscheidet sich von derjenigen des V_2O_5 um eine geringfügig größere Elementarzelle, was jedoch auf die Abstände $d_{\text{V-O}}$ praktisch keinen entscheidenden Einfluß hat. Wie Tab. II zeigt, besitzt Vanadin fünf O^{2-} -Nachbarn, deren kürzester Abstand mit $d_{\text{V-O}} = 1,64 \text{ \AA}$ ebenso wie in V_2O_5 sich beträchtlich von der Größe der anderen Abstände unterscheidet.

Tab. II. Interatomare Abstände [$\text{\AA}$] für $\text{Cu}_{0.64}\text{V}_2\text{O}_5$, Werte für V_2O_5 in Klammern [].

$d_{\text{Cu-OI}}$	: 2,55(4x)	$d_{\text{Cu-OII}}$	: 2,62(2x)	$d_{\text{Cu-OIII}}$	: 2,45(2x)
$d_{\text{V-OI}}$	: 1,64		[1,59]		
$d_{\text{V-OII}}$	: 1,92(2x)		[1,88];	1,97	[2,02]
$d_{\text{V-OIII}}$	: 1,82		[1,78]		

Wie Abb. 1 zeigt, bilden diese fünf O^{2-} -Nachbarn verzerrt tetragonale Pyramiden aus, die längs

Abb. 1. Projektive Darstellung von $\text{Cu}_{0.64}\text{V}_2\text{O}_5$ längs $[001]$. Die Polyeder um V sind eingezeichnet, eine Koordination um Cu ist hervorgehoben.

$[001]$ über Kanten verknüpfte Doppelketten erkennen lassen. Diese Doppelketten sind untereinander in Richtung $[100]$ über Ecken verknüpfte, so daß zweidimensional unendliche Netze in der a/c -Ebene entstehen, die im V_2O_5 -Teilgitter keine unmittelbare Verknüpfung besitzen. Dieser Schichtcharakter des V_2O_5 -Teilgitters besitzt Hohlräume, in die in der hier untersuchten Substanz Cu eingelagert ist. Diese Einlagerung erfolgt unter Aufweitung der V_2O_5 -Schichten, was sich in einer Vergrößerung der b -Achse ($4,804 \text{ \AA}$) gegenüber dem V_2O_5 -Kristallgitter ($b = 4,369 \text{ \AA}$) erkennen läßt. Für Cu entsteht ein Koordinationspolyeder, welches in Abb. 1 an einer Stelle besonders hervorgehoben wird. Sechs O^{2-} [$2,55 \text{ \AA}$ (4x) und $2,45 \text{ \AA}$ (2x) vgl. Tab. II] bilden ein trigonales Prisma um Cu aus, dessen rechteckige Prismenflächen von zwei weiter entfernten O^{2-} -Nachbarn [$2,62 \text{ \AA}$ (2x)] überdacht sind. Längs $[001]$ sind die trigonalen Prismen eindimensional unendlich über ihre Dreiecksflächen miteinander verknüpft.

Die hier untersuchte Verbindung $\text{Cu}_{0.64}\text{V}_2\text{O}_5$ gehört vom Aufbau aus gesehen zur α -Phase von $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ oder zur α' -Phase von $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ¹⁶. Dies ist bemerkenswert, da bisher angenommen wurde, daß eine Lösung von Cu in V_2O_5 für $x = 0,02$ endet. Verbindungen

mit einem Kupfergehalt $x > 0,26$ bilden bei der Darstellung über Feststoffreaktionen neue Kristallstrukturen aus¹⁴, die sich vom V_2O_5 -Kristallgitter grundlegend unterscheiden. Der sehr viel höhere Cu-Gehalt in einem V_2O_5 -Gerüst, der durch Hydrothermalsynthese an $\text{Cu}_{0,64}\text{V}_2\text{O}_5$ aufgefunden wurde, wirft die Frage auf, ob das analytisch gefundene Kupfer vollständig in das V_2O_5 -Teilgitter eingebaut war und welche Oxidationsstufe dem Kupfer zukommt. Das erstgenannte Problem wurde auch bei der röntgenographischen Untersuchung der Kristallstruktur genauestens beachtet. Die isotropen Temperaturfaktoren sind mit der Besetzungsdichte der Punktlage 2b gleichzeitig verfeinert worden, was zu einem Endwert von $x = 0,44$ führt. Der röntgenographisch gefundene Gehalt an Cu ist zwar kleiner als der analytisch aus Einkristallen ermittelte Wert, liegt aber auch noch um das zwanzigfache außerhalb der Phasengrenze der α -Phase von $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$.

Schwieriger ist es, eine Entscheidung über die Oxidationsstufe von Cu zu treffen. Röntgenographisch ist einwandfrei die Anwesenheit von fünf O^{2-}

je Formeleinheit feststellbar. Dies bedeutet, daß entweder neben V_2O_5 Cu eingelagert wird, oder daß es eine Ladung besitzt, womit Vanadin partiell die Oxidationsstufe V^{5+} verliert. Geht man davon aus, daß Cu^+ oder Cu^{2+} eingelagert wurde, so ist die beobachtete Koordination mit Abständen von 2,45 Å bis 2,62 Å außergewöhnlich. An den meisten der bisher bekanntgewordenen Oxoverbindungen mit Cu^+ bzw. Cu^{2+} treten Abstände $d_{\text{Cu-O}}$ bis 2,2 Å auf, sofern die Koordinationspolyeder eine definierte Gestalt besitzen. Wegen der Größe der vorhandenen trigonalen Prismen besteht der Verdacht, daß das gesamte Prismenvolumen durch Cu^0 ausgefüllt wird, zumal eine Vergrößerung der Abstände $d_{\text{Cu-O}}$ von 1,85–1,98 Å (für Cu^{2+} in ternären Oxoverbindungen), auf 2,45–2,65 Å dem Volumenzuwachs beim Übergang von Cu^{2+} zu Cu^0 entsprechen würde.

Alle Rechnungen wurden auf der X8- bzw. PDP10-Anlage des Rechenzentrums der Universität Kiel ausgeführt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für wertvolle Unterstützung mit Sachmitteln.

¹ H.-P. CHRISTIAN, Auszug aus Dissertation, Kiel 1975.

² R. HOPPE u. H. RIECK, Z. Anorg. Allg. Chem. **379**, 167 [1970].

³ K. HESTERMANN u. R. HOPPE, Z. Anorg. Allg. Chem. **367**, 249 [1969].

⁴ Chr. L. TESKE u. Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, Z. Anorg. Allg. Chem. **370**, 134 [1969].

⁵ Chr. L. TESKE u. Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, Z. Anorg. Allg. Chem. **371**, 325 [1969].

⁶ Chr. L. TESKE u. Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, Z. Anorg. Allg. Chem. **379**, 234 [1970].

⁷ G. BLASSE, J. Inorg. Nuclear Chem. **27**, 993 [1965].

⁸ G. BAYER, Z. Kristallogr. **124**, 9 [1967].

⁹ W. WOLLSCHLÄGER, Diplomarbeit, Kiel 1974; Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

¹⁰ C. CALVO u. D. MANOLESCU, Acta Crystallogr. **B 29**, 1743 [1973].

¹¹ R. D. SHANNON u. C. CALVO, Canad. J. Chem. **50**, 3944 [1972].

¹² R. D. SHANNON u. C. CALVO, Acta Crystallogr. **B 29**, 1338 [1973].

¹³ J. R. REA, P. W. BLESS u. E. KOSTINER, J. Solid State Chem. **5**, 446 [1972].

¹⁴ J. GALY, D. LAVAUD, A. CASELOT u. P. HAGENMULLER, J. Solid State Chem. **2**, 53 [1970].

¹⁵ A. CASELOT, A. DESCHANVRES, P. HAGENMULLER u. B. RAVEAU, Bull. Soc. Chim. France **6**, 1730 [1965].

¹⁶ J. GALY, M. POUCHARD, A. CASELOT u. P. HAGENMULLER, Bull. Soc. fr. Minéral. Crystallogr. **90**, 544 [1967].