Kristallstrukturuntersuchung an einem bismuthaltigen Hollandit:

$\text{Bi}_{1.9}\text{Cu}_4\text{V}_4\text{O}_{16}$

Crystal Structure Investigation of the Bismuth Containing Hollandite:

$\text{Bi}_{1.9}\text{Cu}_4\text{V}_4\text{O}_{16}$

J. Feldmann, Hk. Müller-Buschbaum*

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

Z. Naturforsch. **50b**, 1163–1166 (1995); eingegangen am 22. Dezember 1994

Bismuth, Copper, Vanadium, Oxide, Crystal Structure

Single crystals of $\text{Bi}_{1.9}\text{Cu}_4\text{V}_4\text{O}_{16}$ have been prepared by quenching of CO_2 -LASER heated samples. They were investigated by X-ray techniques. The compound crystallizes with tetragonal symmetry, space group C_{4h}^5-14/m , $a = 9.945(2)$ Å, $c = 2.915(3)$ Å, $Z = 1$, and is isotypic to the mineral Hollandite. $\text{Bi}_{1.9}\text{Cu}_4\text{V}_4\text{O}_{16}$ is the first Hollandite with a statistical distribution of vanadium and copper in the network of octahedra. Calculations of the Coulomb terms of lattice energy led to a distance of bismuth to the lone pair of 1.07 Å. Considering the lone pair as part of the coordination sphere of Bi^{3+} a square pyramidal polyhedron is obtained.

1. Einleitung

Die Kristallchemie der Oxovanadate mit Bismut als kationischer Komponente der Kristallstruktur ist nur wenig untersucht. Bekannt sind BiVO_4 [1], ein Pyrochlor $\text{Bi}_2\text{V}_3\text{O}_9$ [2], $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ [3] und eine Phase mit Hollandit-Struktur der Zusammensetzung $\text{Bi}_{1.7}\text{V}_8\text{O}_{16}$ [4]. In den letzten Jahren wurden vor allem im Hinblick auf die Synthese neuer mit Vanadium dotierter HT_c -Supraleiter im System Bi–Cu–V–O neue Phasen der ungefähren Zusammensetzung $\text{BiCa}_2\text{Sr}_2\text{V}_y\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ erhalten, zu denen hier einige Literaturstellen zitiert seien [5–14]. Zu erwähnen ist auch die Phase $\text{Bi}_4\text{Cu}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{O}_{10.7}$ [15, 16], die keine supraleitenden Eigenschaften aufweist. Aus kristallchemischen Gesichtspunkten ist die Synthese von Hollanditen mit Bi^{3+} in den Tunnelpositionen von Interesse, da an $\text{Bi}_{1.7}\text{V}_8\text{O}_{16}$ beobachtet wurde, daß die Bi^{3+} -Ionen die Tunnelpositionen zentrieren. Das inerte Elektronenpaar ist dann in Tunnellängsrichtung zu suchen. Ein weiterer Gesichtspunkt ist der Ersatz von Vanadium gegen ein Jahn-Teller-aktives Ion wie Cu^{2+} , wodurch bei einer geordneten Metallverteilung Oktaederverzerrungen zu erwarten sind, die die Symmetrie und damit die Lage des

Bismuts im Tunnel beeinflussen können. Experimente in diese Richtung führten zu einem Hollandit der Zusammensetzung $\text{Bi}_{1.9}\text{Cu}_4\text{V}_4\text{O}_{16}$, über dessen Kristallchemie der folgende Beitrag berichtet.

2. Darstellung von $\text{Bi}_{1.9}\text{Cu}_4\text{V}_4\text{O}_{16}$ – Einkristallen und deren röntgenographische Untersuchung

Bi_2O_3 (Aldrich, 99,9%), CuO (Merck, p. A.) und V_2O_5 (Aldrich 99%) wurden im molaren Verhältnis 1:4:2 innigst vermengt, zu Tabletten verpreßt und unter N_2 -Atmosphäre mit einem CO_2 -LASER schnell auf 800 °C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von ca. 30 Sekunden wurde die Laserenergie abgeschaltet und so die Temperatur des Präparates in kurzer Zeit unter 400 °C abgesenkt. Im erstarrten Schmelztropfen waren auf der Oberfläche der abgekühlten Tabletten schwarze, stäbchenförmige, gut ausgebildete Einkristalle sichtbar, die mechanisch isoliert wurden. Mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) wurden diese analytisch untersucht. Die ermittelte Bruttoformel $\text{Bi}_{1.9}\text{Cu}_4\text{V}_4\text{O}_{16}$ ergab sich aus der Verfeinerung der Besetzungsfaktoren.

Mit Weissenberg-Aufnahmen und Vierkreisdiffraktometer-Messungen wurden die kristallographischen Daten bestimmt. Diese sind zusammen mit den Meßbedingungen in Tab. I zusammengestellt. Mit dem Programm SHELXS-86 [17] wurden die Metallpositionen gefunden, mit Fourier-

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

Tab. I. Kristallographische Daten und Meßparameter für $\text{Bi}_{1.9}\text{V}_4\text{Cu}_4\text{O}_{16}$ mit Standardabweichungen in Klammern.

Gitterkonstanten [$\text{\AA}$]	$a = 9,945$ (2) $c = 2,915$ (3)
Zellvolumen [$\text{\AA}^3$]	288,3(3)
Raumgruppe	$C_{4h}^5 - I4/m$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 1$
Diffraktometer	Siemens AED 2
Strahlung/Monochromator	MoK α /Graphit
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	37,1521
2θ -Bereich [$^\circ$]	5,8–70,0
Meßmodus	$\Omega/2\theta$
Maximale Meßzeit pro Reflex	5 s
Korrekturen	Untergrund, Polarisations-, Lorentz-Faktor
Absorptionskorrektur	Empir [30]
Anzahl vermessener Reflexe	814
Symmetrieunabhängige Reflexe	374
Anzahl der Parameter	24
Goodness-of-fit für F^2	0,955
Gütefaktoren (anisotrop)	$R1 = 0,042$, $wR2 = 0,105$ $w = 0,0605$

Synthesen unter Anwendung des Programms SHELXL-93 [18] die Sauerstofflagen bestimmt. Schon in einem frühen Stadium der Verfeinerung zeigte sich anhand des starken Schwingungsverhaltens des Bismuts in Richtung [001], daß dieses nicht auf der ursprünglich angenommenen speziellen Lage (2a) (0, 0, 0) vorkommt. Die später zu diskutierenden Splitpositionen zeigten dagegen ausgeglichene Temperaturfaktoren. Tab. II gibt

Tab. II. Lageparameter ($\times 10^4$) und anisotrope Temperaturfaktoren* [$\text{\AA}^2$] $\times 10^3$ mit Standardabweichungen in Klammern. In der Raumgruppe $I4/m$ sind folgende Punktlagen besetzt:

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Bi ⁺	4e	0	0	735(1)	24(1)
Cu/V	8h	3548(1)	1698(1)	0	7(1)
O(1)	8h	1531(1)	1938(1)	0	15(1)
O(2)	8h	5424(1)	1653(1)	0	14(1)

* Besetzungsfaktor der Splitposition S.O.F. = 0,475.

*

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi	22(1)	22(1)	29(1)	0	0	0
Cu/V	6(1)	7(1)	7(1)	0	0	0(1)
O(1)	12(1)	17(1)	17(1)	0	0	2(1)
O(2)	10(1)	18(1)	12(1)	0	0	1(1)

Tab. III. Interatomare Abstände für $\text{Bi}_{1.9}\text{Cu}_4\text{V}_4\text{O}_{16}$ [$\text{\AA}$] mit Standardabweichungen in Klammern.

Bi–O(1)	2,466(1) (4 $\times$)
Cu/V–O(2)	1,856(1)
Cu/V–O(2)	1,948(1) (2 $\times$)
Cu/V–O(1)	1,993(1) (2 $\times$)
Cu/V–O(1)	2,020(1)

die verfeinerten Parameter und Tab. III die wichtigsten Metall-Sauerstoff-Abstände wieder.

Alle Rechnungen wurden auf einer IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnung mit einem modifizierten ORTEP-Programm [19, 20] erstellt.

3. Beschreibung der Kristallstruktur und Diskussion*

Die Röntgenstrukturanalyse von $\text{Bi}_{1.9}\text{Cu}_4\text{V}_4\text{O}_{16}$ zeigt, daß diese Verbindung zu den Hollanditen gehört. Diese zeichnen sich durch ein Oktaedergestüt aus, wie es durch Abb. 1 verdeutlicht wird. Kantenverknüpfte Oktaeder bilden M_2O_{10} -Okta-

Abb. 1. Perspektivische Gesamtansicht der Hollanditstruktur über mehrere Elementarzellen. Oktaeder von Sauerstoff um Cu/V = schraffiert, Kugel mit Segment = Bi^{3+} . Die Abmessungen der Elementarzelle sind eingezeichnet.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 401559 angefordert werden.

ederdoppel, die in der a/a -Ebene über Ecken zu Netzen mit großen und kleinen quadratischen Hohlräumen verknüpft sind. Die dreidimensionale Vernetzung führt zur abgebildeten Tunnelstruktur. Die großen Tunnel sind mit Bi^{3+} -Ionen besetzt. Während der Lösung der Kristallstruktur war zu klären, ob Kupfer und Vanadium in geordneter oder statistischer Verteilung auftreten und in welcher Weise die Abweichung der Lage Bi von den speziellen Tunnelpositionen $x; y; z = 0; 0; 0$ und $1/2; 1/2; 1/2$ zu erklären ist.

In den tetragonalen Raumgruppen C_{4h}^5-I4/m und C_4^2-I4 gibt es keine Möglichkeit, die in Abb. 1 schraffiert hervorgehobenen Oktaeder geordnet mit Vanadium und Kupfer zu besetzen. Der Unterschied im Streuvermögen beider Metalle gegenüber Röntgenstrahlen ist jedoch groß genug, um eine Verfeinerung der Besetzungsfaktoren bei statistischer Verteilung vorzunehmen. Die entsprechenden Rechnungen führten zu einem ${}^3_{\infty}[\text{Cu}_4\text{V}_4\text{O}_{16}]$ -Gerüst mit einer Gleichverteilung der Metalle Kupfer und Vanadium. Eine Streckung der $(\text{Cu/V})\text{O}_6$ -Oktaeder aufgrund der Jahn-Teller-Aktivität von Cu^{2+} ist nicht zu erkennen. Der Schwerpunkt der Elektronendichte ist jedoch aus der von $2 \times \text{O}(1)$ und $2 \times \text{O}(2)$ aufgespannten Oktaederbasisfläche in Richtung auf eine Oktaederecke verschoben. Der resultierende, relativ kurze Abstand $(\text{Cu/V})-\text{O}(2)$ von $1,86 \text{ \AA}$ könnte mit der Ausbildung einer Vanadylgruppe interpretiert werden. Der erwartete Effekt ist allerdings durch die Mitbesetzung dieser Oktaeder durch Kupfer nur undeutlich erkennbar. In $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$ [4] sind die entsprechenden Oktaeder nur mit Vanadium besetzt, wodurch sich der vergleichbare Abstand geringfügig auf $1,84 \text{ \AA}$ verkürzt. Andere Hollandite wie $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{16}$ [21, 22], $\text{K}_{1,8}\text{V}_8\text{O}_{16}$ und $\text{Tl}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$ [23] zeigen jedoch, daß die azentrische Lage von Vanadium in den VO_6 -Oktaedern spezifisch für die Hollandit-Struktur ist.

Bismut besetzt die großen Tunnel im ${}^3_{\infty}[\text{Cu}_4\text{V}_4\text{O}_{16}]$ -Gerüst. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die spezielle Lage (2a) mit den Positionen $0; 0; 0$ zu großen Temperaturfaktoren führt. Ist der Schwerpunkt der Elektronendichte längs $[001]$ auf dem Wert $z = 0,074$ verschoben, so wird aus Symmetriegründen im Abstand von $0,43 \text{ \AA}$ eine weitere Bismutposition erzeugt. Eine solche Metallverteilung führt zu viel zu kurzen Bi–Bi-Abständen und kann nur mit einer Splitposition

erklärt werden. Es gibt in den zur Verfügung stehenden Raumgruppen keine Möglichkeit eine Splitlage zu umgehen und es fehlt jeglicher Hinweise auf eine Achsverdopplung, die eine geordnete Besetzung beider Splitpositionen erlauben würde. Die Verfeinerung des Besetzungsfaktors der Splitlage zeigt, daß diese nur zu 95% mit Bismut besetzt ist. In diesem Punkt ähneln die vorliegenden Beobachtungen solchen an $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$ [4].

Die Koordination von Bismut durch Sauerstoff ist eine annähernd quadratisch planare, mit einer kleinen Auslenkung des Bi^{3+} -Ions aus der Ebene der vier Sauerstoffionen. Bei dieser Anordnung von Bi^{3+} im großen Tunnel ist das inerte Elektronenpaar nur in Tunnellängsrichtung zu suchen, wobei aufgrund des vorgeschlagenen Abstandes von $0,98 \text{ \AA}$ [24–26] sich wiederum eine Splitposition für das Elektronenpaar ergibt. Berechnungen der Coulomb-Anteile zur Gitterenergie nach dem MAPLE-Konzept [27, 28] mit einem modifizierten Programm, welches Splitpositionen zuläßt, wurde unter systematischer Abwandlung des z -Parameters für den Schwerpunkt der negativen Ladung des inerten Elektronenpaares eine empfindliche Abhängigkeit des Coulomb-Terms vom Abstand zu Bismut beobachtet. Die ausgeglichensten MAPLE-Werte werden für einem Abstand des inerten Elektronenpaares zu Bi^{3+} von $1,07 \text{ \AA}$ erhalten. Das umfangreiche Tabellenmaterial kann in [29] nachgelesen werden. Dieser Wert von $1,07 \text{ \AA}$ ist etwas größer als der für $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$ diskutierte [4]. Bezieht man das freie Elektronenpaar in die Koordinationssphäre des Bismuts ein, ist Bi^{3+} tetragonal pyramidal koordiniert.

Unter der Annahme eines perfekten Sauerstoffgerüsts und der Ladung Bi^{3+} ergibt sich für die statistisch mit Vanadium und Kupfer besetzten Oktaederplätze eine mittlere Oxidationszahl von $(\text{Cu/V})^{3,3+}$. Auch dieser Wert wird durch Berechnungen der Coulomb-Terme der Gitterenergie bestätigt.

Dank

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

- [1] A. W. Sleight, H. Y. Chem, A. Ferretti, *Mater. Res. Bull.* **14**, 1571 (1979).
- [2] A. Ramanan, J. Gopalakrishnan, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* **60**, 376 (1985).
- [3] A. A. Busch, Y. N. Venevstev, *Zh. Neorg. Chim.* **31**, 1346 (1986).
- [4] F. Abraham, O. Mentre, *J. Solid State Chem.* **109**, 127 (1994).
- [5] Y. Yaroslavski, M. Schieber, V. Beilin, S. Litvin, V. Burtman, *Physica C* **209**, 179 (1993).
- [6] M. Tatsumisago, H. Chigusa, N. Tohge, T. Minami, *J. Amer. Ceram. Soc.* **75**, 231 (1992).
- [7] M. Tatsumisago, S. Innoue, N. Tohge, T. Minami, *J. Mater. Sci.* **28**, 4193 (1993).
- [8] P. C. W. Fung, Z. C. Lin, Z. M. Liu, Y. Xin, Z. Z. Sheng, *Solid State Commun.* **75**, 211 (1990).
- [9] Y. Xing, Z. Z. Sheng, F. T. Chan, P. C. W. Fung, K. W. Wong, *Solid State Commun.* **76**, 1347 (1990).
- [10] Y. Xing, Z. Z. Sheng, F. T. Chan, P. C. W. Fung, K. W. Wong, *Solid State Commun.* **76**, 1351 (1990).
- [11] Y. Xing, Z. Z. Sheng, S. Nasrazadani, *Physica C* **176**, 179 (1991).
- [12] G. D. Sheng, R. F. Zuang, H. L. Ji, X. Jin, X. N. Xu, *Phys. Status Solidi A* **136**, 109 (1993).
- [13] H. Zhen, Y. Hu, J. D. Mackenzie, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1679 (1991).
- [14] T. E. Jones, T. M. Thibado, W. C. McGinnis, R. D. Boss, J. W. Schindler, S. Osoff, *Physica C* **162**, 25 (1989).
- [15] M. Anne, M. Bachmann, E. Pernot, E. Abraham, G. Mairesse, P. Strobel, *Physica B* **180**, 621 (1992).
- [16] K. Reiselhuber, G. Dorner, M. W. Breiter, *Elektrochim. Acta* **38**, 969 (1993).
- [17] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program System for the Solution of Crystal Structures, Göttingen (1986).
- [18] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Determination, Göttingen (1993).
- [19] C. K. Johnson, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, TN, 1965.
- [20] K. B. Plötz, Dissertation, Univers. Kiel, 1982.
- [21] M. E. De Roy, J. P. Besse, R. Chevalier, *Mater. Res. Bull.* **21**, 567 (1986).
- [22] H. Okada, N. Kinomura, S. Kume, M. Koizumi, *Mater. Res. Bull.* **13**, 1047 (1978).
- [23] W. Abriel, F. Rau, K. J. Range, *Mater. Res. Bull.* **14**, 1463 (1979).
- [24] J. Galy, D. Meunier, S. Andersson, A. Aström, *J. Solid State Chem.* **13**, 142 (1975).
- [25] J. Galy, R. Enjalbert, *J. Solid State Chem.* **44**, 1 (1982).
- [26] A. Lenz, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **582**, 25 (1990).
- [27] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **78** (1966) 52.
- [28] R. Hoppe, *Adv. Fluorine Chem.* **6** (1972) 387.
- [29] J. Feldmann, geplante Dissertation Universität Kiel 1995.
- [30] Fa. Stoe & Cie, Psi-scan Programm EMPIR, Darmstadt (1987).