

Die Kristallstruktur des Kupfer-Indium-Oxids, $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$

VON G. BERGERHOFF UND H. KASPER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität, 53 Bonn, Meckenheimer Allee 168, Deutschland

(Eingegangen am 2. Juni 1967)

The crystal structure of $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ has been determined by means of Patterson and Fourier syntheses. Refinement by least-squares methods resulted in $R=9\%$, taking the microcrystalline twinning into account. The structure consists of a monoclinic, pseudorhombic framework of InO_6 polyhedra. The copper atoms are arranged inside this framework in planes with the coordination number $4+1+1$. Relatively short Cu-Cu distances show strong interaction between metal atoms.

Einleitung

Kupfer verursacht meistens auf Grund des Jahn-Teller-Effektes eine Verzerrung sonst höher symmetrischer Strukturen oder gibt Anlass zur Bildung neuer Strukturtypen, die eine verzerrte Koordination des Kupfers gestatten. So bildet CuO mit Al_2O_3 (Bertaut & Delorme, 1954) und Ga_2O_3 (Schmitz-DuMont & Kasper, 1965) inverse Spinelle, in denen Cu die Tetraeder- und Oktaederplätze mit Al bzw. Ga teilen muss und daher eine röntgenographisch nicht sichtbare örtliche Verzerrung denkbar ist. Mit In_2O_3 bildet sich dagegen die Phase $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Analog reagieren in der Reihe

Sc
0,82
Y
1,06

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	<u>Tb</u>	<u>Dy</u>	<u>Ho</u>	<u>Er</u>	<u>Tm</u>	<u>Yb</u>	<u>Lu</u>
1,22	1,18	1,16	1,15	1,13	1,13	1,11	<u>1,09</u>	<u>1,07</u>	<u>1,05</u>	<u>1,04</u>	<u>1,04</u>	<u>1,00</u>	<u>0,99</u>

In
0,92

die doppelt unterstrichenen Elemente, wahrscheinlich auch die einfach unterstrichenen mit den Ionenradien (nach Goldschmidt) zwischen 0,8 und 1,1 Å (Schmitz-DuMont & Kasper, 1965).

Experimentelles

Einkristalle lassen sich z.B. beim Abkühlen einer Schmelze aus 4 g $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ und 25 g $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ von 1090° auf 900°C innerhalb 20 Stunden erhalten. Es entstehen intensiv grün gefärbte Nadeln bis zu 0,5 mm Länge in Richtung [001]. Unter dem Mikroskop erscheinen sie anisotrop und besitzen gerade Auslöschung.

Drehkristallaufnahmen, Weissenbergaufnahmen der reziproken Gitterebenen $h'k'0$ - $h'k'7$ und Präzessionsaufnahmen der Ebenen $h'0l'$ und $0k'l'$ führen auf eine orthorhombische Metrik:

$$a' = 24,62 \pm 1; b' = 10,537 \pm 5; c' = 3,280 \pm 3 \text{ \AA}.$$

Mit diesen Gitterkonstanten lassen sich auch die Pulveraufnahmen indizieren. Die pyknometrisch an Pulvern zu $d=6,74 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bestimmte Dichte ergibt $Z=$ sind jedoch alle in keiner der Raumgruppen erfüllt.

7,9, d.h. 8 Formeleinheiten $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ in der Elementarzelle.

Die aus den Weissenbergaufnahmen folgenden Intensitätsbeziehungen $I(h'k'l')=I(\bar{h}'k'l')=I(h'k'\bar{l}')=I(\bar{h}'\bar{k}'l')$ bestätigen scheinbar eine orthorhombische Symmetrie des Gitters. Die Auslöschungen:

- (a) $h'k'l'$ nur mit $h'+k'=2n$;
- (b) $h'k'0$ nur mit $h',k'=2n$;
- (c) $h'0l'$ nur mit $h'+2l'=4n$; $0k'l'$ nur mit $k'+2l'=4n$;
- (d) $h'00$ nur mit $h'=4n$; $0k'0$ nur mit $k'=4n$; $(00l'$ unsicher);

Es könnte $C2ma$ (C_{2v}^{15}) oder $Cmma$ (D_{2h}^{21}) vorliegen, wobei die Bedingungen (c) und (d) durch spezielle Lagen hervorgerufen sein müssten.

Strukturbestimmung

Eine Klärung der Raumgruppenfrage sollte eine Patterson-Synthese ermöglichen. Weissenbergaufnahmen $h'k'0$ bis $h'k'3$ wurden mit Mo-K α -Strahlung auf einer integrierenden Nonius-Kamera hergestellt und jeweils mehrere Aufnahmen mit verschiedenen Zeiten belichtet. 1708 unabhängige Intensitäten wurden photometriert und mit der Programmkette BN-X-64 (Schulze-Rhonhof, 1966) ohne Absorptionskorrektur auf Strukturamplituden reduziert.

Die Patterson-Projektion zeigte in der asymmetrischen Einheit zwischen $0 \leq u \leq \frac{1}{4}$ und $0 \leq v \leq \frac{1}{4}$ folgende stärkeren Maxima:

u	0	0,083	0,250	0,058	0,142	0,167	0,192	0,110	0,250
v	0	0,250	0,075	0,225	0,025	0,175	0,205	0,042	0

Relative Höhe:

217	68	62	46	33	33	33	24	16.
-----	----	----	----	----	----	----	----	-----

Da entscheidende Maxima weder auf den Geraden $u0$ noch $0v$ zu finden waren, mussten die vorher diskutierten Raumgruppen, die sie verlangen, ausgeschlossen werden. Die beobachteten Harker-Maxima auf den Geraden $u\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{2}v$ zeigen dagegen allein die Raumgruppen $Fdd2$ (C_{2v}^{19}) und $Fddd$ (D_{2h}^{24}). Da die letztere eine allgemeine 32-zählige Lage besitzt und daher die 16 In-Atome in der Zelle nicht ohne spezielle Auslöschungen unterzubringen wären, sollte zumindest in der Projektion [001] eine Beschreibung der Struktur in der Raumgruppe $Fdd2$ (C_{2v}^{19}) möglich sein. In der Tat ergab sich die Lage der Patterson-Maxima widerspruchlos als In-In- bzw. In-Cu-Vektoren mit den Koordinaten

$$x_{In}=0,083; y_{In}=0,088; x_{Cu}=0,224; y_{Cu}=0,117.$$

Das schwächste Maximum erklärt sich weniger genau als Cu-Cu-Vektor. Mit den genannten Parametern, die sich bei späteren Verfeinerungen praktisch nicht änderten, ergab sich für die Reflexe ($h'k'l'$) ein R -Wert von 20% (ohne Sauerstoff-Atome).

Die Raumgruppe $Fdd2$ (C_{2v}^{19}) eignet sich dagegen in keiner Weise für die räumliche Beschreibung der Struktur. Die hier verlangten Auslöschungsbedingungen für Reflexe, deren Index l von 0 verschieden ist, sind ohne Zweifel nicht erfüllt.

Auch die w -Parameter aus den Schwerpunkten einer verallgemeinerten Patterson-Synthese (Buerger, 1960) mit $F^2(h'k'l')$ stehen mit den Parametern, die die Raumgruppe verlangen würde, im Widerspruch, denn alle Maxima des Patterson-Raumes – auch die in obiger Tabelle nicht aufgeführten schwächeren – liegen etwa in der Höhe $w=0$ oder $w=\frac{1}{2}$.

Eine Lage aller Atome in der Höhe $z=0$ oder $z=\frac{1}{2}$ würde zu einer Viertelung der Zelle führen mit $a''=a'/2$; $b''=b'/2$; $c''=c'$. Darauf deuten ebenfalls die schwachen Intensitäten der Reflexe $h'k'l'$ mit $h'=2n+1$. Nimmt man diese Intensitäten in erster Näherung mit Null an, so würde aus den verbleibenden Auslöschungen die Raumgruppe $Pnn2$ (C_{2v}^{10}) für die kleine Zelle folgen. ($Pnmm$ (D_{2h}^{12}) ist auf Grund der 8-zähligen allgemeinen Lage unwahrscheinlich.)

In der wahren Zelle wird mit einer geringen Verschiebung der z -Parameter gegeneinander die rhombische Symmetrie jedoch aufgehoben. Es war zu hoffen, dass mit einer Verfeinerung der z -Parameter nach der Methode der kleinsten Quadrate in monokliner Symmetrie richtige z -Parameter erreicht werden konnten. Mit allen Reflexen führte eine Verfeinerung in der Raumgruppe $P2$ (C_2) nicht zu einem nennenswerten Erfolg. Bei einer Rechnung allein mit den Reflexen, für die $h'=2n+1$ gilt, sprang der R -Wert für alle $F(h'k'l')$ jedoch bald auf 0,3, nach erneuter Fourier-Synthese und Lokalisierung der Sauerstoffatome auf $R=0,16$. Die zugrundegelegte Symmetrie bedingt aber folgerichtig eine eindeutig nicht beobachtete Verschiedenheit der Werte $F(h'k'l')$ und $F(\bar{h}'k'l')$.

Diese Diskrepanz lässt sich unter Beibehaltung der monoklinen Symmetrie nur durch eine submikrosko-

pische Verzwilligung deuten, die zu der Beziehung

$$F_{\text{beo}}^2 = F^2(h'k'l')_A + F^2(\bar{h}'k'l')_B = F^2(\bar{h}'k'l')_A + F^2(h'k'l')_B$$

führt. Das Verfeinerungsprogramm (Schultze-Rhönhof, 1966) wurde deshalb erweitert unter der Voraussetzung, dass gleiche Volumteile der Individuen A und B zur Reflexion kommen. Vor jedem Verfeinerungszyklus wird auf Grund des eingegebenen Strukturvorschlages $F_{\text{beo}}^2(h'k'l')_A$ und $F_{\text{beo}}^2(\bar{h}'k'l')_A$ aus dem gemessenen F_{beo}^2 berechnet über die Beziehungen

$$\frac{F_{\text{beo}}^2(h'k'l')}{F_{\text{beo}}^2} = \frac{F_{\text{ber}}^2(h'k'l')}{F_{\text{ber}}^2(h'k'l') + F_{\text{ber}}^2(\bar{h}'k'l')}$$

und

$$F_{\text{beo}}^2(\bar{h}'k'l') = F_{\text{beo}}^2 - F_{\text{beo}}^2(h'k'l').$$

Anschließend wird wie üblich verfeinert.

In der endgültigen Zelle mit $a=13,40$, $b=13,40$, $c=3,280$ Å, $\gamma=133,0^\circ$ ergibt sich mit den Parametern der Tabelle 1 ein R -Wert von 9,2% [alle $F(hkl)$] bzw. 8,0% (nur $F_{\text{beo}} \neq 0$)*. Es ist jedoch damit zu rechnen, dass diese Werte wie auch die Standardabweichungen der Parameter unterschätzt sind.

Tabelle 1. Atomkoordinaten im $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$

	x	y	z	B
In(1)	0,5047 ± 3	0,6736 ± 4	0,1383	0,78 ± 3
In(2)	0,0051 ± 2	0,1684 ± 3	0,0451 ± 7	0,46 ± 2
In(3)	0,6701 ± 2	0,0066 ± 3	0,626 ± 1	0,35 ± 2
In(4)	0,1705 ± 2	0,5036 ± 3	0,557 ± 1	0,31 ± 2
Cu(1)	0,3918 ± 4	0,8390 ± 7	0,202 ± 2	0,51 ± 4
Cu(2)	0,8943 ± 4	0,3409 ± 6	0,044 ± 2	0,42 ± 4
Cu(3)	0,8420 ± 5	0,8908 ± 6	0,501 ± 2	0,27 ± 4
Cu(4)	0,3395 ± 5	0,3962 ± 6	0,694 ± 2	0,29 ± 4
O(1)	0,741 ± 2	0,141 ± 3	0,122 ± 9	0,2 ± 2
O(2)	0,248 ± 1	0,651 ± 2	0,072 ± 8	0,0 ± 1
O(3)	0,643 ± 2	0,733 ± 2	0,662 ± 7	0,5 ± 1
O(4)	0,149 ± 2	0,260 ± 3	0,551 ± 9	0,7 ± 1
O(5)	0,552 ± 1	0,862 ± 2	0,123 ± 7	0,0 ± 1
O(6)	0,058 ± 3	0,362 ± 4	0,066 ± 12	0,7 ± 3
O(7)	0,856 ± 1	0,056 ± 2	0,583 ± 7	0,03 ± 8
O(8)	0,349 ± 2	0,534 ± 3	0,611 ± 10	0,7 ± 2
O(9)	0,5	0,0	0,561 ± 21	0,6 ± 3
O(10)	0,0	0,5	0,608 ± 20	0,5 ± 3
O(11)	0,5	0,5	0,101 ± 29	3,3 ± 1·4
O(12)	0,0	0,0	0,141 ± 8	0,0 ± 1

Diskussion der Struktur

Die Struktur lässt sich aus InO_6 -Polyedern aufbauen, die in erster Näherung identische Oktaeder darstellen. Tabelle 2 zeigt die In-O-Abstände der vier verschiedenen Polyeder. Sie betragen im Mittel $2,17 \text{ \AA} \pm 6\%$ und entsprechen damit der Summe $r_{\text{In}^{3+}} + r_{\text{O}^{2-}} = 2,24 \text{ \AA}$. In Richtung der c -Achse, die exakt die Länge einer 'Oktaederkante' besitzt, sind diese Oktaeder mit gemeinsamen Kanten zu zwei unterschiedlich gelagerten Ketten verknüpft. Die in Fig. 1 wiedergegebene pseudorhombische Elementarzelle zeigt daher aus jeder Kette

* Die Liste der F -Werte kann beim Autor angefordert werden.

nur jeweils einen Oktaeder, sodass die Ketten bei einer Vervielfachung der Zelle in Richtung c entstehen. Oktaeder der Ketten A liegen mit 2 Kanten näherungsweise parallel $[410]$ in der Ebene $00\frac{1}{2}$, Oktaeder der

Ketten B parallel $[\bar{4}10]$ in der Ebene (001) . Die Ketten haben eine gemeinsame 'Oktaederecke' mit ihresgleichen, drei weitere Ecken sind gemeinsam mit dem anderen Kettentyp.

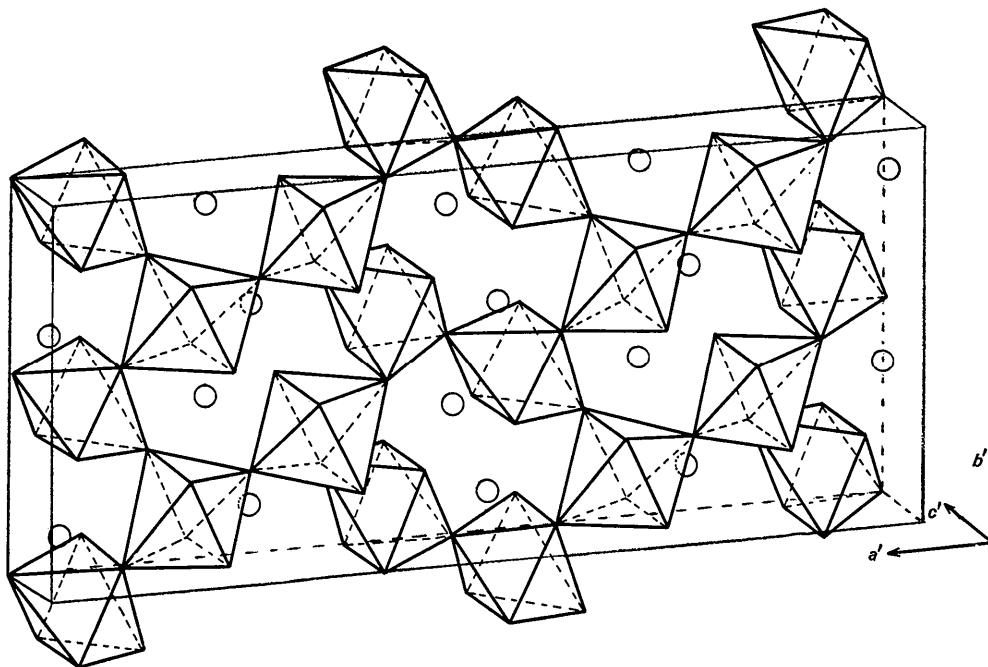


Fig. 1. Pseudorhombische Elementarzelle des $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Es sind die Koordinationspolyeder des Indiums gezeichnet, an deren Ecken die Sauerstoffatome sitzen. Die Kreise stellen die Kupferatome dar.

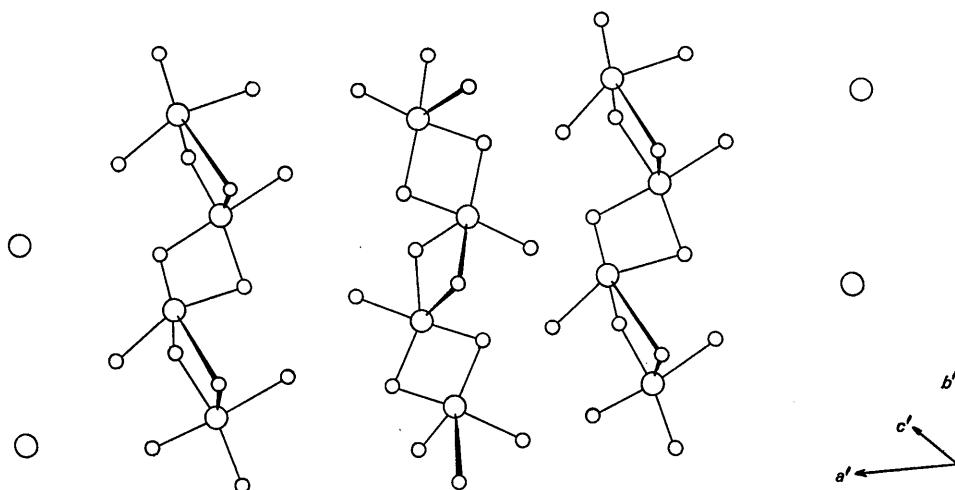


Fig. 2. Koordination des Kupfers im $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Die grossen Kreise stellen die Kupferatome dar, Die gleichmässigen Striche führen zu den Sauerstoffatomen (kleine Kreise), die angenähert in der $a'b'$ -Ebene liegen. Die sich verdickenden Striche führen zu vorne liegenden Sauerstoffatomen. Fig. 2 lässt sich mit Fig. 1 zur Deckung bringen, um die Einlagerung der Kupferatome in das InO_6 -Gerüst zu zeigen.

Tabelle 2. In-O-Abstände (Å)

In(1)	2,04; 2,11; 2,11; 2,19; 2,23; 2,30.
In(2)	2,10; 2,11; 2,11; 2,17; 2,24; 2,28.
In(3)	2,09; 2,11; 2,11; 2,16; 2,17; 2,23.
In(4)	2,12; 2,16; 2,17; 2,17; 2,24; 2,25.
Mittel:	2,17 ± 6%.

In den Lücken des 'Oktaedergerüsts' liegen die Kupferatome mit der Koordination 4+1+1. 4 Sauerstoffatome in den kurzen Abständen von im Mittel $1,98 \text{ \AA} \pm 8\%$ umgeben das Kupfer in etwa planquadratisch. Dabei besitzen jeweils zwei 'Quadrate' eine gemeinsame Kante. Ein fünftes Sauerstoffatom liegt in grösserem Abstand ($2,53 \text{ \AA} \pm 5\%$) (Tabelle 3) vor dieser Ebene und verbindet gemeinsam mit einer weiteren Ecke der 'Quadrate' die Zweier-Gruppen in b' - und c' -Richtung. (Fig. 2 zeigt die Kupfer-Koordination und lässt sich mit Fig. 1 zur Deckung bringen.) Die 5-er Koordination des Kupfers hat ihre Parallelen in verschiedenen anderen Strukturen (Bonamico, Dessy, Mugnoli, Vaciago & Zambonelli, 1965). Sie lässt sich auch hier zu sechs ergänzen (Gramaccioli & Marsh, 1966), doch betragen die Abstände zum sechsten Sauerstoff im Mittel $3,43 \text{ \AA}$.

Tabelle 3. Cu-O-Abstände (Å)

Cu(1)	1,87; 1,96; 1,97; 1,98; 2,62; 3,39.
Cu(2)	1,96; 1,98; 2,00; 2,11; 2,41; 3,60.
Cu(3)	1,93; 2,01; 2,11; 2,11; 2,60; 3,37.
Cu(4)	1,82; 1,89; 1,91; 2,04; 2,49; 3,37.
Mittel:	$1,98 \pm 8\%$ 2,53; 3,43.

Nicht zu übersehen sind ferner die kurzen Cu-Cu-Abstände in der $b'c'$ -Ebene. Innerhalb der erwähnten Zweiergruppen beträgt der Abstand nur $2,83$ und $2,86 \text{ \AA}$, in der b' -Richtung steigt der Abstand dann auf $3,06$ bis $3,16 \text{ \AA}$, in Richtung c' beträgt er jedoch auch nur noch $3,28 \text{ \AA}$ (Tabelle 4). Diese Cu-Cu-Abstände führen sicher zu einer starken magnetischen Kopplung, wie sie sich in einer Linienverbreiterung im e.s.r.-Spektrum an Pulvern bemerkbar macht. Ob diese Abstände als Metall-Metall-Bindungen wie in Komplexen zu deuten sind (Tabelle 5), sei dahingestellt.

Tabelle 4. Cu-Cu-Abstände (Å)

Cu(1)	2,83; 3,16; 3,28; 3,28.
Cu(2)	2,83; 3,08; 3,28; 3,28.
Cu(3)	2,86; 3,06; 3,28; 3,28.
Cu(4)	2,86; 3,12; 3,28; 3,28.
Mittel:	2,85; 3,11; 3,28.

Tabelle 5. Cu-Cu-Abstände (Å) zum Vergleich (Lewis, 1965; Tunell, Posnjak & Ksanda, 1935)

Cu(<i>N</i> -methylsalicylaldimino) ₂ :	3,33
[(Py)Cu(CH ₃ COO) ₂] ₂	2,63
[(H ₂ O)Cu(CH ₃ COO) ₂] ₂	2,64
[Cu(C ₆ H ₅ N=N-NC ₆ H ₅) ₂]	2,45
[(CH ₃) ₃ As-Cu-J] ₄	2,60
[(CH ₃) ₃ PCuC≡CC ₆ H ₅] ₄	2,45; 2,45; 2,69.
CuO:	2,88; 3,07; 3,16; 3,41; 3,73.

Mittel für die Untersuchung stellten in dankenswerter Weise die Deutsche Forschungsgemeinschaft sowie der Fonds der Chemie bereit. Herrn Prof. O. Schmitz-DuMont gilt unser Dank für die immer wieder grosszügige und bereitwillige Überlassung von Institutsmitteln. Herr Dr. Schultze-Rhonhof erweiterte freundlicherweise seine Programmkette für unser Problem.

Literatur

- BERTAUT, F. & DELORME, C. (1954). *C.r. Acad. Sci. Paris* **239** 504.
 BONAMICO, M., DESSY, G., MUGNOLI, A., VACIAGO, A. & ZAMBONELLI, L. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 886.
 BUERGER, M. J. (1960). *Crystal Structure Analysis*, p. 392. New York, London: John Wiley.
 GRAMACCIOLI, C. M. & MARSH, R. E. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 594.
 LEWIS, J. (1965). *Pure and Appl. Chem.* **10**, 11.
 SCHMITZ-DUMONT, O. & KASPER, H. (1965). *Mh. Chem.* **96**, 506.
 SCHULTZE-RHONHOF, E. (1966). In *World List of Crystallographic Computer Programs*, No. 5063-5068.
 TUNELL, G., POSNIAK, E. & KSANDA, C. J. (1935). *Z. Kristallogr.* **90**, 120.