

# Synthese und Kristallstruktur eines gemischtvalenten Natrium-Oxocuprats (I, II): $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ \*

G. Tams und Hk. Müller-Buschbaum

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstr. 40-60, W-2300 Kiel (Deutschland)

(Eingegangen am 4. Juni 1992)

## Abstract

The hitherto unknown compound  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  was prepared by a closed-tube technique. X-ray investigations of single crystals led to orthorhombic symmetry, space group  $D_{2h}^{16}$  (*Pnma*) (no. 62),  $a = 6.183 \text{ \AA}$ ,  $b = 2.935 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.209 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ .  $\text{Cu}^+$  exhibits dumb-bell-like,  $\text{Cu}^{2+}$  square planar and  $\text{Na}^+$  square pyramidal coordination with oxygen.  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  is isotopic with  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . The crystal chemistry is discussed with respect to  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  and  $\text{TlCu}_2\text{O}_2$ .

## Zusammenfassung

Die bisher unbekannte Verbindung  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  wurde in geschlossenen Silberbombchen dargestellt. Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen führten zu orthorhombischer Symmetrie, Raumgruppe  $D_{2h}^{16}$  (*Pnma*) (Nr. 62),  $a = 6,183 \text{ \AA}$ ,  $b = 2,935 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,209 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ .  $\text{Cu}^+$  zeigt eine hantelförmige,  $\text{Cu}^{2+}$  eine quadratisch planare und  $\text{Na}^+$  eine quadratisch pyramidale  $\text{O}^{2-}$ -Koordination.  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  ist mit  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  isotyp. Die Kristallchemie wird mit der von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  und  $\text{TlCu}_2\text{O}_2$  diskutiert.

## 1. Einleitung

Gemischtvalente Oxocuprate(I, II) sind trotz der zahlreichen Arbeiten auf dem Gebiet der kupferhaltigen oxidischen Supraleiter relativ selten. Bekannt sind  $\text{Cu}_3\text{TiO}_4$  [1],  $\text{TlCu}_2\text{O}_2$  [2],  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  [3, 4] und  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  [3]. Erwähnt sei schließlich das in der Natur vorkommende Oxid  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ , dessen Struktur vor rund 20 Jahren endgültig aufgeklärt wurde [5].

In der Kristallchemie der aufgeführten Stoffe spiegeln sich die typischen Eigenschaften der Oxocuprate(I) und Oxocuprate(II) wieder. Beide Valenzen des Kupfers sind Bestandteil der anionischen Teilstruktur, d.h.  $\text{Cu}^+$  ist hantelförmig und  $\text{Cu}^{2+}$  quadratisch planar von  $\text{O}^{2-}$  koordiniert.

Die Strukturaufklärung an  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  [3] führte zu statistisch besetzten Lagen, die  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Li}^+$  gemeinsam enthalten.  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  dagegen zeigt eine geordnete Metallverteilung [3]. Eine spätere Arbeit über  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  [4] reduziert die *b*-Achse auf die Hälfte, wodurch die Symmetrie von tetragonal nach orthorhombisch wechselt. Infolge der kleinen Ordnungszahl was bei beiden Stoffen die Zuordnung der schwach streuenden  $\text{Li}^+$ -Positionen schwierig. In der älteren

Publikation wurden die  $\text{Li}^+$ -Lagen durch MAPLE-Berechnungen [6–8] unterstützt.

Soeben ist es gelungen, das erste Natrium-Oxocuprat(I, II) darzustellen, dessen Zusammensetzung eine Isotypie oder enge Verwandtschaft zu  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  erwarten läßt. Der folgende Beitrag berichtet über dessen Untersuchung.

## 2. Synthese von $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ -Einkristallen mit anschließender Röntgenstrukturanalyse

Gemischtvalente Oxocuprate können entweder aus den entsprechenden Oxiden des Kupfers unter totalem Ausschluß von Sauerstoff oder aus  $\text{Cu}_2\text{O}$  unter partieller Oxidation erhalten werden. Hier wurde der letztere Weg gewählt. Zur Synthese von  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  wurden  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}_2 = 2:1$  unter trockenem Schutzgas innig vermischt und in Ag-Rohre überführt. Die verschweißten Ag-Bombchen wurden 5 Tage auf  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und anschließend mit  $40 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$  abgekühlt. Aus dem nicht ganz homogenen Reaktionsprodukt wurden braune Einkristalle abgetrennt und mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) analytisch untersucht. Mit Filmaufnahmen und Vierkreisdiffraktometer-Mes-

\*Herrn Prof. U. Wannagat zum 70. Geburtstag gewidmet.

TABELLE 1. Kristallographische Daten und Meßbedingungen für  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  mit Standardabweichungen in Klammern

Kristallsystem	Orthorhombisch
Gitterkonstanten (Å)	$a = 6,1826(22)$ , $b = 2,9351(10)$ , $c = 13,2085(35)$
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	239,69
Auslöschungsbedingungen	$0kl$ : $k+l=2n$ $h k 0$ : $h=2n$ $h 0 0$ , $0 k 0$ , $0 0 l$ je $2n$
Raumgruppe	$D_{2h}^{16}$ ( $Pnma$ ) (Nr. 62)
Diffraktometer	Philips PW1100, modifiziert durch Stoe
Strahlung/Monochromator	MoK $\alpha$ -Feinfokus Graphit
Korrekturen	Polarisations- u. Lorentzfaktor, empirische Absorptionskorrektur EMPIR [9]
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	384 ( $F_0 > 6\sigma(F_0)$ )
Gütefaktor bei isotroper Verfeinerung der Temperaturfaktoren	$R = 0,080$ $R_w = 0,070$ ; $w = 24,678/\sigma^2(F_0)$ $R_w = \sum  F_0  -  F_c  w^{1/2} / \sum  F_0  w^{1/2}$

TABELLE 2. Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren für  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  mit Standardabweichungen in Klammern (in der Raumgruppe  $D_{2h}^{16}$  ( $Pnma$ ) besetzen alle Atome die Punktlage 4c)

	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
Cu1	0,1302(5)	0,250	0,6055(2)	0,92(4)
Cu2	0,6150(5)	0,250	0,2558(2)	0,77(4)
Na	0,6435(17)	0,250	0,5764(6)	1,25(13)
O1	0,6514(19)	0,250	0,3974(10)	0,88(18)
O2	0,0819(20)	0,250	0,3826(11)	1,22(20)

TABELLE 3. Interatomare Abstände (Å) mit Standardabweichungen in Klammern für  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ 

Cu1-O2	1,974(8) (2×)	Na-O2	2,309(12) (2×)
-O1	1,995(8) (2×)	-O1	2,365(15) (3×)
-O2	2,960(14)		
Cu2-O2	1,840(14)		
-O1	1,884(13)		

sungen wurden die kristallographischen Daten bestimmt. Diese sind neben den Meßbedingungen in Tabelle 1 aufgelistet. Mit dem Programm SHELXS-86 [10] wurden alle Atomlagen ermittelt und die Parameter mit dem Programm SHELX-76 [11] verfeinert. Die endgültigen Werte faßt Tabelle 2 zusammen. Mit diesen Daten berechnen sich die in Tabelle 3 aufgeführten wichtigsten Metall-Sauerstoff-Abstände.

### 3. Beschreibung der Kristallstruktur mit Diskussion

Wie erwartet, zeigt auch in  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  Kupfer in Abhängigkeit von der Oxidationszahl die für  $\text{Cu}^+$  und  $\text{Cu}^{2+}$  typischen Nachbarschaftsverhältnisse zu  $\text{O}^{2-}$ .  $\text{Cu}^{2+}$  ist quadratisch planar koordiniert. Wie Abb. 1(a) verdeutlicht, bilden  $\text{CuO}_4$ -Quadrate durch Kantenverknüpfung längs [010] eindimensional unendliche Ketten, die zueinander isoliert auftreten. Diese werden über  $\text{Cu}^+$  längs [001] verknüpft, so daß  $\text{Cu}^+$  eine gestreckt hantelförmige O-Cu-O-Koordination erhält.  $\text{Na}^+$  verbindet die so gebildeten  $\text{Cu}_2\text{O}_2$ -Schichten schließlich zum dreidimensionalen Kristallverband, wie er in Abb. 1(b) dargestellt ist. Die  $\text{Na}^+$ -Ionen sind tetragonal pyramidal von  $\text{O}^{2-}$  koordiniert. Abbildung 1(b) ist ferner zu entnehmen, daß die  $\text{NaO}_5$ -Pyramiden miteinander sowohl über Kanten der Basisfläche als auch über Dreieckskanten verbunden sind.

Die Kristallstrukturanalyse zeigt, daß  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  mit  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  isotyp ist. Die röntgenographisch besser nachweisbaren  $\text{Na}^+$ -Ionen bestätigen nicht nur die früher [3, 4] gefundenen  $\text{Li}^+$ -Positionen, sondern unterstützen auch die kleinere Elementarzelle von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  [4]. Erstaunlich ist schon, daß in diesen isotypen Alkalimetall-Oxocupraten  $\text{Li}^+$  und  $\text{Na}^+$  die gleiche Koordinationssphäre aufweisen, da  $\text{Li}^+$  in anderen Oxiden eine tetraedrische Koordination bevorzugt. Im Vergleich zu den hier beobachteten Na-O-Abständen (2,31–2,36 Å) führen die wesentlich kleineren Li-O-Abstände (2,07–2,11 Å) in  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  für  $\text{Cu}^{2+}$  zu einer 4+1 Koordination in Form einer gestreckten tetragonalen Pyramide. Abbildung 1(b) verdeutlicht ferner, daß mit schrumpfenden Abmessungen der Alkalimetallpolyeder die versetzt zueinander angeordneten  $\frac{1}{2}[\text{CuO}_2]$ -Ketten sich einander nähern, bis der in  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  gemessene Abstand Cu-O von 2,96 Å in  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  auf 2,47 Å verkürzt ist. Auf diese Weise rückt der fünfte  $\text{O}^{2-}$ -Nachbar in eine Entfernung zu  $\text{Cu}^{2+}$ , wie sie in Oxocupraten mit tetragonal pyramidaler Koordination um  $\text{Cu}^{2+}$  häufig beobachtet wurde [12].

Vergleicht man den Aufbau von  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  mit dem von  $\text{TiCu}_2\text{O}_2$  [2], so entsteht auf den ersten Blick der Eindruck, daß bis auf die Wellung in den  $\frac{1}{2}[\text{CuO}_2]$ -Ketten eine identische Polyedervernetzung in der Kupfer-Sauerstoff-Teilstruktur vorliegt. Dies trifft jedoch nicht zu.  $\text{TiCu}_2\text{O}_2$  zeigt eine alternierende Verknüpfung der  $\frac{1}{2}[\text{CuO}_2]$ -Ketten durch O-Cu-O-Hanteln. Auf diese Weise entsteht fast ein dreidimensionales Cu-O-Netz. Abbildung 1(a) demonstriert, daß dieses in  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  längs [001] durch  $\text{NaO}_5$ -Pyramidenschichten unterbrochen ist. Die in  $\text{TiCu}_2\text{O}_2$  von Abb. 1(a) abweichende Verknüpfung von  $\text{CuO}_4$ -Quadraten durch O-Cu-O-Hanteln führt zu weiten Abständen (3,6–3,7 Å) der  $\text{Ti}^+$ -Ionen. In  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  betragen die Na-Na-Abstände 2,9–3,1 Å.

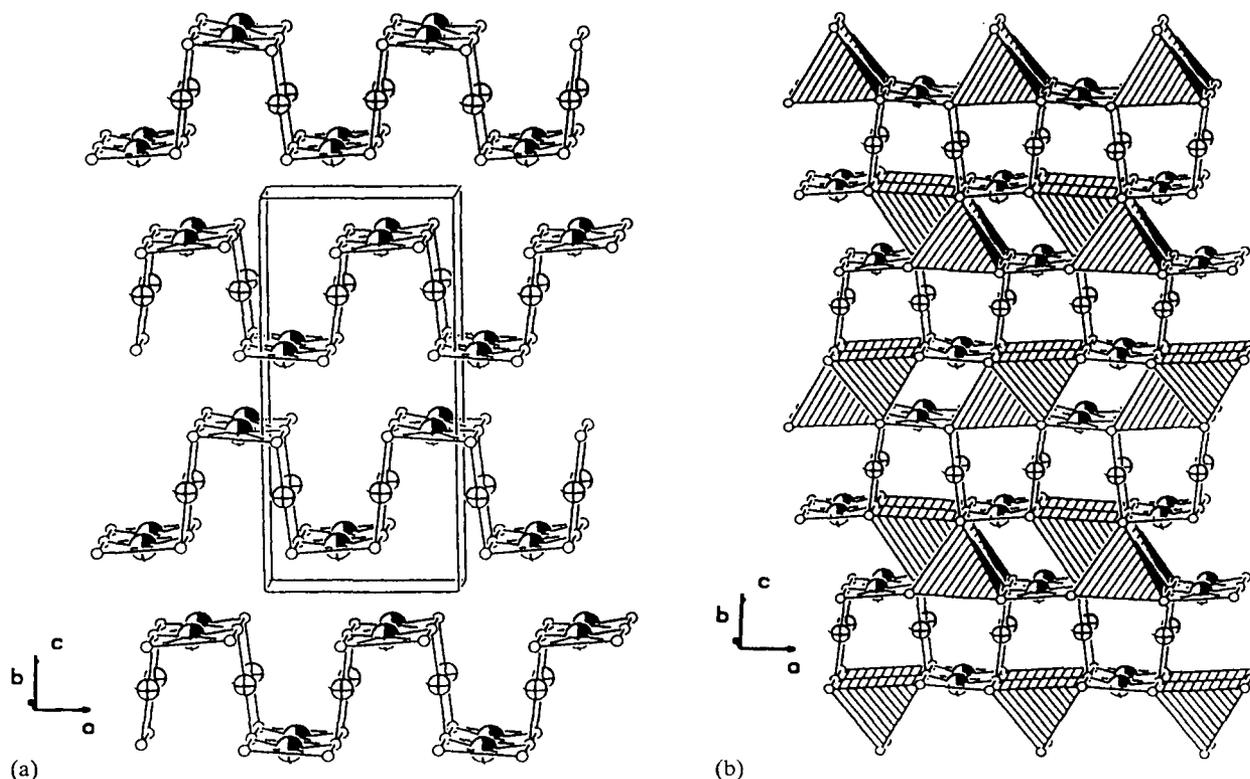


Abb. 1. (a) Isolierte  $\text{Cu}_2\text{O}_2$ -Schichten längs [001] in  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ :  $\oplus$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\ominus$ ,  $\text{Cu}^+$ ;  $\circ$ ,  $\text{O}^{2-}$ . (b) Perspektivische Darstellung der kompletten Kristallstruktur von  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ . Die tetragonalen Pyramiden um  $\text{Na}^+$  sind schraffiert, andere Symbole wie in (a).

Die für  $\text{Tl}^+$  häufig beobachtete Ähnlichkeit im chemischen Verhalten zu den Alkalimetallen ist beim Vergleich von  $\text{TlCu}_2\text{O}_2$  mit  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  nicht gegeben. Die Ursache hierfür ist die stereochemische Wirksamkeit des inerten Elektronenpaares von  $\text{Tl}^+$ . Durch die in  $\text{TlCu}_2\text{O}_2$  gegebene Wellung der  ${}^1_2[\text{CuO}_2]$ -Ketten in Verbindung mit der gegenüber  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  modifizierten Vernetzung durch  $\text{Cu}^+$  entstehen tunnelähnliche Hohlräume, in die  $\text{Tl}^+$  so eingelagert ist, daß die  $s^2$ -Elektronenpaare hinreichend Platz finden.

### Dank

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage RS 6000 des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifiziertem ORTEP-Programm [13, 14] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich technische Zusammenarbeit mbH., W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56424, des Autors und Zeitschriftenzitats angefordert werden.

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

### Literatur

- 1 K. J. Range und F. Ketteri, *Z. Naturforsch., Teil B*, 32 (1977) 1356.
- 2 A. Adam, C. Felser-Wenz und H.-U. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 605 (1991) 157.
- 3 S. J. Hibble, J. Köhler, A. Simon und S. Paider, *J. Solid State Chem.*, 88 (1990) 534.
- 4 R. Berger, A. Meetsma, S. van Smaalen und M. Sundberg, *J. Less-Common Met.*, 175 (1991) 119.
- 5 M. O'Keeffe und J.-O. Bovin, *Am. Mineral.*, 63 (1978) 180.
- 6 R. Hoppe, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 52.
- 7 R. Hoppe, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 7.
- 8 R. Hoppe, *Adv. Fluorine Chem.*, 6 (1970) 387.
- 9 Programm zur empirischen Absorptionskorrektur (Psi-scan), Firma Stoe & Cie, Darmstadt, 1987.
- 10 G. M. Sheldrick, *Program for Solution of Crystal Structures*, Göttingen, 1986.
- 11 G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge, 1976.
- 12 Hk. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 741.
- 13 C. K. Johnson, *Rep. ORNL-3794*, 1965 (Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN).
- 14 K.-B. Plötz, *Dissertation*, Kiel, 1982.