

Synthese und Kristallstruktur eines gemischtvalenten Natrium-Oxocuprats (I, II): NaCu_2O_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 NaCu_2O_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), $a = 6.183 \text{ \AA}$, $b = 2.935 \text{ \AA}$, $c = 13.209 \text{ \AA}$, $Z = 4$. Cu^+ exhibits dumb-bell-like, Cu^{2+} square planar and Na^+ square pyramidal coordination with oxygen. NaCu_2O_2 is isotopic with LiCu_2O_2 . The crystal chemistry is discussed with respect to LiCu_2O_2 and TlCu_2O_2 .

Zusammenfassung

Die bisher unbekannte Verbindung NaCu_2O_2 wurde in geschlossenen Silberbombchen dargestellt. Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen führten zu orthorhombischer Symmetrie, Raumgruppe D_{2h}^{16} (*Pnma*) (Nr. 62), $a = 6,183 \text{ \AA}$, $b = 2,935 \text{ \AA}$, $c = 13,209 \text{ \AA}$, $Z = 4$. Cu^+ zeigt eine hantelförmige, Cu^{2+} eine quadratisch planare und Na^+ eine quadratisch pyramidale O^{2-} -Koordination. NaCu_2O_2 ist mit LiCu_2O_2 isotyp. Die Kristallchemie wird mit der von LiCu_2O_2 und TlCu_2O_2 diskutiert.

1. Einleitung

Gemischtvalente Oxocuprate(I, II) sind trotz der zahlreichen Arbeiten auf dem Gebiet der kupferhaltigen oxidischen Supraleiter relativ selten. Bekannt sind Cu_3TiO_4 [1], TlCu_2O_2 [2], LiCu_2O_2 [3, 4] und LiCu_3O_3 [3]. Erwähnt sei schließlich das in der Natur vorkommende Oxid Cu_4O_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. Cu^+ ist hantelförmig und Cu^{2+} quadratisch planar von O^{2-} koordiniert.

Die Strukturaufklärung an LiCu_3O_3 [3] führte zu statistisch besetzten Lagen, die Cu^{2+} und Li^+ gemeinsam enthalten. LiCu_2O_2 dagegen zeigt eine geordnete Metallverteilung [3]. Eine spätere Arbeit über LiCu_2O_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 Li^+ -Positionen schwierig. In der älteren

Publikation wurden die 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 LiCu_2O_2 erwarten läßt. Der folgende Beitrag berichtet über dessen Untersuchung.

2. Synthese von NaCu_2O_2 -Einkristallen mit anschließender Röntgenstrukturanalyse

Gemischtvalente Oxocuprate können entweder aus den entsprechenden Oxiden des Kupfers unter totalem Ausschluß von Sauerstoff oder aus Cu_2O unter partieller Oxidation erhalten werden. Hier wurde der letztere Weg gewählt. Zur Synthese von NaCu_2O_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 NaCu_2O_2 mit Standardabweichungen in Klammern

Kristallsystem	Orthorhombisch
Gitterkonstanten (Å)	$a = 6,1826(22)$, $b = 2,9351(10)$, $c = 13,2085(35)$
Zellvolumen (Å ³)	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 α -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 NaCu_2O_2 mit Standardabweichungen in Klammern (in der Raumgruppe D_{2h}^{16} ($Pnma$) besetzen alle Atome die Punktlage 4c)

	x	y	z	B (Å ²)
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 NaCu_2O_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 NaCu_2O_2 Kupfer in Abhängigkeit von der Oxidationszahl die für Cu^+ und Cu^{2+} typischen Nachbarschaftsverhältnisse zu O^{2-} . Cu^{2+} ist quadratisch planar koordiniert. Wie Abb. 1(a) verdeutlicht, bilden CuO_4 -Quadrate durch Kantenverknüpfung längs [010] eindimensional unendliche Ketten, die zueinander isoliert auftreten. Diese werden über Cu^+ längs [001] verknüpft, so daß Cu^+ eine gestreckt hantelförmige O-Cu-O-Koordination erhält. Na^+ verbindet die so gebildeten Cu_2O_2 -Schichten schließlich zum dreidimensionalen Kristallverband, wie er in Abb. 1(b) dargestellt ist. Die Na^+ -Ionen sind tetragonal pyramidal von O^{2-} koordiniert. Abbildung 1(b) ist ferner zu entnehmen, daß die NaO_5 -Pyramiden miteinander sowohl über Kanten der Basisfläche als auch über Dreieckskanten verbunden sind.

Die Kristallstrukturanalyse zeigt, daß NaCu_2O_2 mit LiCu_2O_2 isotyp ist. Die röntgenographisch besser nachweisbaren Na^+ -Ionen bestätigen nicht nur die früher [3, 4] gefundenen Li^+ -Positionen, sondern unterstützen auch die kleinere Elementarzelle von LiCu_2O_2 [4]. Erstaunlich ist schon, daß in diesen isotypen Alkalimetall-Oxocupraten Li^+ und Na^+ die gleiche Koordinationssphäre aufweisen, da 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 LiCu_2O_2 für 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 NaCu_2O_2 gemessene Abstand Cu-O von 2,96 Å in LiCu_2O_2 auf 2,47 Å verkürzt ist. Auf diese Weise rückt der fünfte O^{2-} -Nachbar in eine Entfernung zu Cu^{2+} , wie sie in Oxocupraten mit tetragonal pyramidaler Koordination um Cu^{2+} häufig beobachtet wurde [12].

Vergleicht man den Aufbau von NaCu_2O_2 mit dem von TiCu_2O_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. TiCu_2O_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 NaCu_2O_2 längs [001] durch NaO_5 -Pyramidenschichten unterbrochen ist. Die in TiCu_2O_2 von Abb. 1(a) abweichende Verknüpfung von CuO_4 -Quadraten durch O-Cu-O-Hanteln führt zu weiten Abständen (3,6–3,7 Å) der Ti^+ -Ionen. In NaCu_2O_2 betragen die Na-Na-Abstände 2,9–3,1 Å.

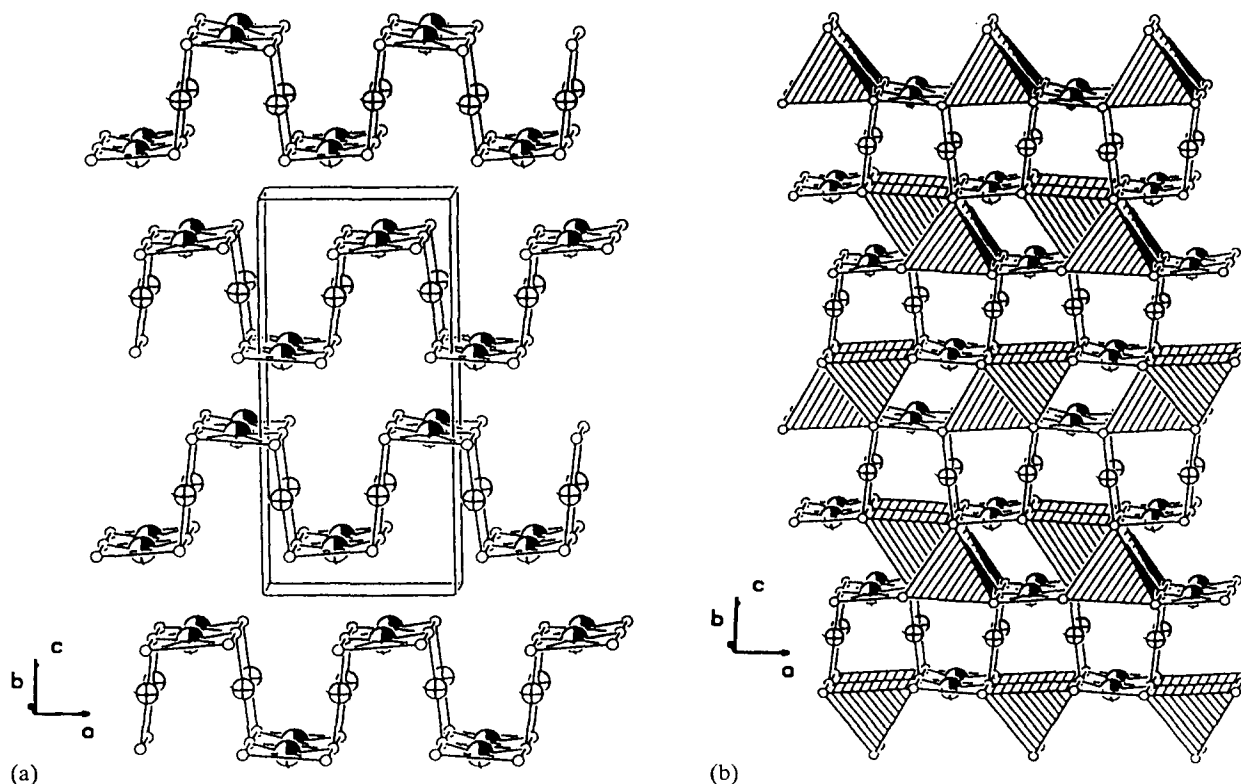


Abb. 1. (a) Isolierte Cu_2O_2 -Schichten längs $[001]$ in NaCu_2O_2 : \oplus , Cu^{2+} ; \ominus , Cu^+ ; \circ , O^{2-} . (b) Perspektivische Darstellung der kompletten Kristallstruktur von NaCu_2O_2 . Die tetragonalen Pyramiden um Na^+ sind schraffiert, andere Symbole wie in (a).

Die für Tl^+ häufig beobachtete Ähnlichkeit im chemischen Verhalten zu den Alkalimetallen ist beim Vergleich von TlCu_2O_2 mit NaCu_2O_2 nicht gegeben. Die Ursache hierfür ist die stereochemische Wirksamkeit des inerten Elektronenpaares von Tl^+ . Durch die in TlCu_2O_2 gegebene Wellung der ${}^1_2[\text{CuO}_2]$ -Ketten in Verbindung mit der gegenüber NaCu_2O_2 modifizierten Vernetzung durch Cu^+ entstehen tunnelähnliche Hohlräume, in die 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.