

## Präparation und röntgenographische Untersuchung eines neuen Kupfer-Oxoaluminats: $\text{Cu}_2\text{Al}_4\text{O}_7$

Hansjörg Meyer und Hanskarl Müller-Buschbaum\*

Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel,  
D-2300 Kiel, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 2. Juni 1980. Angenommen 16. Juni 1980)

### *Preparation and X-Ray Investigation of a New Compound $\text{Cu}_2\text{Al}_4\text{O}_7$*

Solid state reaction of  $\text{CuO}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with a flux of  $\text{PbO}$  about  $930^\circ\text{C}$  and reaction time of 8d gives the new compound  $\text{Cu}_2\text{Al}_4\text{O}_7$ . The red single crystals were examined by energydispersive microanalysis and X-ray diffraction methods.  $\text{Cu}_2\text{Al}_4\text{O}_7$  has cubic symmetry, space group  $F\bar{4}3m$ ,  $a = 908.0$  pm. The typical coordination of  $\text{Cu}^+$  (CN = 6 and CN = 12) and the interstitial arrangement of the  $\text{AlO}_4$ -tetrahedra are discussed with respect to related compounds.

(Keywords: Copper; Aluminium; Oxygen; Single Crystal; X-Ray)

### Einleitung

Oxocuprate(II) sind in großer Zahl dargestellt und untersucht worden<sup>1</sup>. Erstaunlicherweise gibt es nur wenige Oxoverbindungen, die einwertiges Kupfer enthalten. Genannt seien  $\text{KCuO}$  (Lit.<sup>2</sup>),  $\text{LiCuO}$  (Lit.<sup>3</sup>), die Delafossite<sup>4-6</sup>,  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$  (Lit.<sup>7</sup>) und  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$  (Lit.<sup>8</sup>). Die genannten Oxocuprate(I) besitzen ein gemeinsames Strukturmerkmal, welches mit einer hantelförmigen Zweierkoordination von  $\text{O}^{2-}$  gegenüber  $\text{Cu}^+$  beschrieben werden kann. Es gibt jedoch nur wenige Beispiele aus der Kristallchemie der Oxocuprate(I), die  $\text{Cu}^+$  nicht in hantelförmiger Koordination enthalten. Genannt sei  $\text{Cu}_{0,64}\text{V}_2\text{O}_5$  (Lit.<sup>9</sup>). Das hier zitierte Cu-Vanadat läßt den Zusammenhang zwischen der Koordinationssphäre um  $\text{Cu}^+$  und der Rolle des Kupfers in Festkörpern nicht eindeutig erkennen. Analog zu den Oxocupraten(II) wird auch für Oxocuprate(I) ein Zusammenhang zwischen Koordination des Kupfers und seiner Rolle als Kation bzw. Bestandteil anionischer Baugruppen vermutet. Da zur Klärung dieser Fragestellung jedoch kein eindeutiges

Beispiel existiert, wurden weitere Versuche unternommen, Oxocuprate(I) darzustellen. Wie vorliegende Untersuchung zeigt, kann an der Verbindung  $\text{Cu}_2\text{Al}_4\text{O}_7$  das hier erwähnte Problem geklärt werden.

### Präparation und analytische Untersuchung von $\text{Cu}_2\text{Al}_4\text{O}_7$ -Einkristallen

Einkristalle der Verbindung  $\text{Cu}_2\text{Al}_4\text{O}_7$  werden durch eine Langzeitreaktion bei  $930^\circ\text{C}$  aus  $\text{CuO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unter anfänglicher Mitwirkung von  $\text{PbO}$  als Schmelzmittel erhalten. Die Tendenz zur Bildung dieser neuen Verbindung ist so stark ausgeprägt, daß selbst eine Mischung aus  $\text{CuO}:\text{PbO} = 1:1$  während einer Reaktionsdauer von 8 Tagen bei  $930^\circ\text{C}$  an Luft mit dem Korundschiffchen reagiert und ebenfalls Einkristalle der Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{Al}_4\text{O}_7$  gebildet werden. Das Schmelzmittel  $\text{PbO}$  verdampft während der Langzeitreaktion quantitativ, so daß die tiefdunkelroten Einkristalle dieser Verbindung leicht aus dem Reaktionsprodukt isoliert werden können. Die analytische Zusammensetzung des Präparates wurde mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenstrahlmikroanalyse ermittelt\*. Die experimentellen und theoretischen Werte lauten:

$\text{Cu}_{(\text{ber.})}$ : 36,6%;  $\text{Cu}_{(\text{gef.})}$ : 34,3; 34,7%.

$\text{Al}_{(\text{ber.})}$ : 31,1%;  $\text{Al}_{(\text{gef.})}$ : 30,0; 30,2%.

In Anbetracht dessen, daß gegen Reinstmetallstandards gemessen wurde, ist die Übereinstimmung mit den berechneten Werten gut. Eine zusätzliche Bestätigung der ermittelten Formel  $\text{Cu}_2\text{Al}_4\text{O}_7$  liefert die komplette Röntgenstrukturanalyse.

### Röntgenographische Untersuchung

Mit Film- und Vierkreisdiffraktometermessungen (PHILIPS PW 1100) wurde die Gitterkonstante mit

$$a = 809,0 \text{ pm}$$

ermittelt. Die systematisch beobachtbaren Reflexe  $[(hkl)$  und  $(hhl)$  mit  $h+k$ ,  $k+l$  und  $h+l$  je gleich  $2n$  sowie  $(0kl)$  mit  $k=2n$  und  $l=2n$ ] führen zu den charakteristischen Raumgruppen  $\text{O}^5_h\text{—Fm}3\text{m}$  und  $\text{T}^2_a\text{—F}\bar{4}3\text{m}$ . Im Verlaufe der Strukturermittlung mußte die höhersymmetrische Raumgruppe ausgeschlossen werden. Mit Hilfe dreidimensionaler *Patterson*-Synthesen wurden die Positionen der stark streuenden Teilchen bestimmt. In Verbindung mit *Fourier*-Synthesen ergaben sich die Positionen der Sauerstoffatome. Erschwert wurde die endgültige Verfeinerung der Atomparameter durch eine topotaktisch mitgebildete

---

\* Wir danken der Firma EDAX (Deutschland) GmbH, D-5810 Witten, und den Firmen Kontron und Link, Eching bei München, für die Ausführung der qualitativen und quantitativen Analyse von  $\text{Cu}_2\text{Al}_4\text{O}_7$ .

Verbindung  $\text{CuAl}_4\text{O}_7$  des zweiwertigen Kupfers. Diese Komplikation sei hier nur erwähnt. Die Entwirrung der topotaktischen Beugungsmuster kann an anderer Stelle<sup>10</sup> nachgelesen werden. Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der verfeinerten Atompositionen.

Mit diesen Daten ergibt sich unter Berücksichtigung der topotaktisch mitgebildeten Verbindung  $\text{CuAl}_4\text{O}_7$  über 72 symmetrieunabhängige Reflexe ein Gütefaktor bei isotroper Verfeinerung der Temperaturfaktoren von  $R_{(hkl)} = 0,10$ . Tabelle 2 gibt eine Zusammenstellung der wichtigsten Metall—Sauerstoff-Abstände wieder.

Tabelle 1. Parameter für  $\text{Cu}_2\text{Al}_4\text{O}_7$ . In der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  besetzen die Atome folgende Punktlagen

	Lage	$x$	$y$	$z$	$B$
$\text{Cu}_I$	(4 a)	0,0	0,0	0,0	0,09
$\text{Cu}_{II}$	(4 c)	0,25	0,25	0,25	0,09
Al	(16 e)	0,6158	0,6158	0,6158	0,11
$\text{O}_I$	(24 f)	0,243	0,0	0,0	0,98
$\text{O}_{II}$	(4 d)	0,75	0,75	0,75	0,98

Tabelle 2. Interatomare Abstände [pm] für  $\text{Cu}_2\text{Al}_4\text{O}_7$

$d_{\text{Cu}_I-\text{O}}$ : 196,6 (6 ×)
$d_{\text{Cu}_{II}-\text{O}}$ : 286,1 (12 ×)
$d_{\text{Al}-\text{O}}$ : 174,7 (3 ×); 188,1 (1 ×)

### Beschreibung der Kristallstruktur und Diskussion

Die röntgenographische Untersuchung der  $\text{Cu}_2\text{Al}_4\text{O}_7$ -Einkristalle zeigt als wesentlichen Aspekt, daß  $\text{Cu}^+$  keine hantelförmige  $\text{O}^{2-}$ -Koordination besitzt. Differenziert nach der kristallographischen Lage wird  $\text{Cu}^+$  von 6 bzw. 12  $\text{O}^{2-}$ -Ionen koordiniert. Zur Veranschaulichung sei Abb. 1 angeführt, die in projektiver Darstellung die Verteilung der Atome in der Elementarzelle wiedergibt. Es ist in Abb. 1 angedeutet, daß  $\text{Cu}_I$  von 6  $\text{O}^{2-}$  oktaedrisch koordiniert wird. Ebenfalls ist zu erkennen, daß jedes  $\text{Al}^{3+}$ -Ion eine regelmäßige tetraedrische  $\text{O}^{2-}$ -Koordination besitzt. Daneben ist  $\text{Cu}_{II}$  durch eine außergewöhnliche große Koordinationssphäre in Form eines Kuboktaeders ausgezeichnet. Die Zusammenhänge dieser drei Polyedertypen lassen sich an Hand der projektiven Darstellung nur teilweise beschreiben, so daß zum besseren Verständnis der Polyederverknüpfung auf eine perspektivische Darstellung in Abb. 2 verwiesen sei.

Abb. 2 a zeigt die Verknüpfung der Kuboktaeder innerhalb einer Elementarzelle. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind jedoch nur drei von den vier Kuboktaedern gezeichnet, deren Schwerpunkte mit der Anordnung der Zn-Teilchen im ZnS vergleichbar sind. Im dreidimensio-

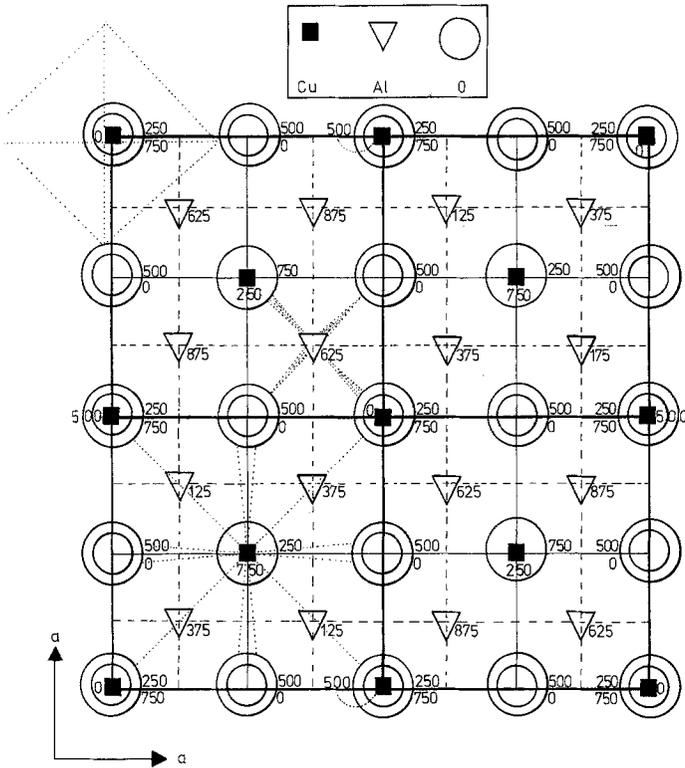


Abb. 1. Projektive Darstellung der Atomverteilung in einer Elementarzelle von  $\text{Cu}_2\text{Al}_4\text{O}_7$ . Ein Oktaeder um  $\text{Cu}_{\text{I}}$ , ein Kuboktaeder um  $\text{Cu}_{\text{II}}$  und ein Tetraeder um Al sind angedeutet. Die Zahlenwerte geben die jeweiligen z-Parameter der Teilchen an

nalen Aufbau wird durch ausschließliche Eckenverknüpfung dieser Kuboktaeder ein Gerüst aufgebaut, in welches die Oktaeder um  $\text{Cu}_{\text{I}}$  (Abb. 2 b) und die Tetraeder um Al (Abb. 2 c) eingelagert sind. Im ersten Augenblick erinnert diese kuboktaedrische Koordination an den Aufbau der Perowskite, jedoch mit dem wesentlichen Unterschied der ausschließlichen Eckenverknüpfung gegenüber der bei den Perowskiten beobachtbaren Flächenverknüpfung von Kuboktaedern.

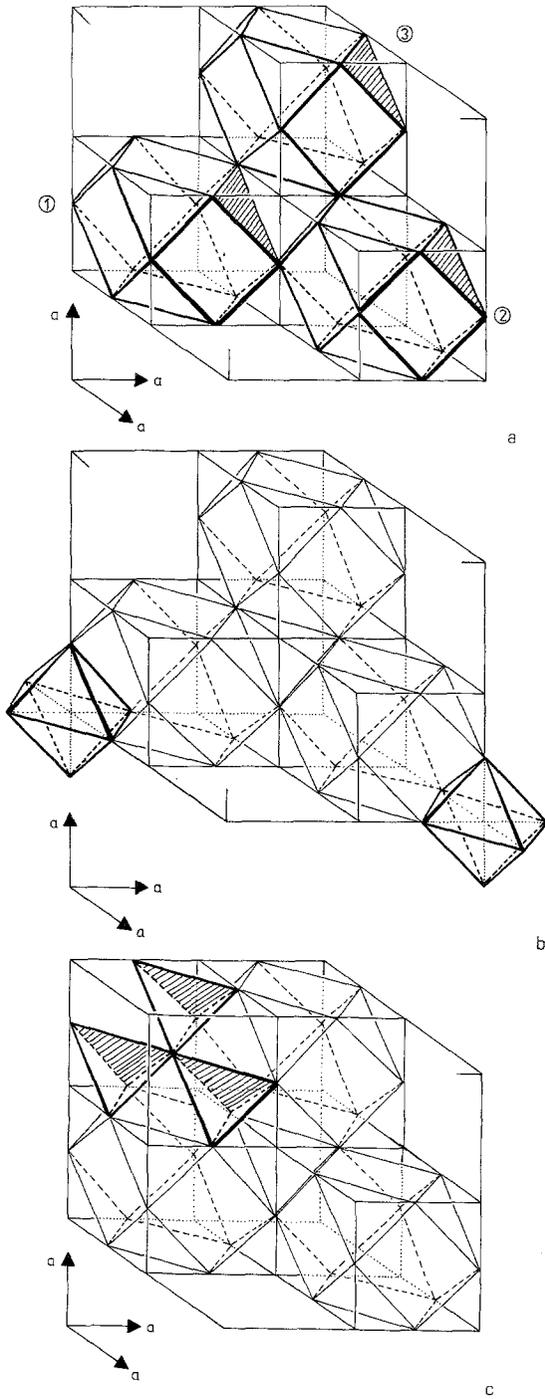


Abb. 2. Perspektivische Darstellung der kuboktaedrischen Sauerstoffkoordination um  $\text{Cu}_{\text{II}}$ . *a* Prinzip der Kuboktaederverknüpfung über gemeinsame Ecken, *b* Verknüpfung zwischen Kuboktaedern um  $\text{Cu}_{\text{II}}$  und Oktaedern um  $\text{Cu}_{\text{I}}$ , *c*. Einlagerung von  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern in das Kuboktaedergestell

Überraschend war zu Beginn der röntgenographischen Untersuchung die Identität der Gitterkonstanten und der Metallverteilung mit den entsprechenden Werten des Spinells  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ . Der entscheidende Unterschied zur Spinellstruktur besteht nur in der Anordnung der  $\text{O}^{2-}$ -Teilchen. Es ist daher nicht auszuschließen, daß bei der Reaktion von  $\text{CuO}$  mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auch der Spinell gebildet wurde, der sich während der langen Reaktionsdauer bei Temperaturen im Bereich der thermischen Zersetzung von  $\text{CuO}$  durch den Oxidationswechsel am Kupfer in  $\text{Cu}_2\text{Al}_4\text{O}_7$  umgewandelt hat. Es kann auch vermutet werden, daß bisher an Pulverpräparaten untersuchte Cu-Spinelle bereits kleine Mengen dieser Verbindung enthielten. Wegen des relativ schwachen Streuvermögens der  $\text{O}^{2-}$ -Teilchen ist ihre veränderte Position im Beugungsbild jedoch nicht eindeutig nachweisbar. Die von verschiedenen Autoren<sup>11-13</sup> erwähnte Verunreinigung bei der Präparation von  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  kann mit Sicherheit um die hier beschriebene Verbindung erweitert werden. Hinzu kommt, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen auch  $\text{CuAl}_4\text{O}_7$  entstehen kann, dessen Metallverteilung überraschenderweise ebenfalls der von  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  bzw.  $\text{Cu}_2\text{Al}_4\text{O}_7$  entspricht. Es sei angemerkt, daß  $\text{Cu}^{2+}$  in  $\text{CuAl}_4\text{O}_7$  eine oktaedrische Koordination besitzt.

Mit der hier durchgeführten Untersuchung von  $\text{Cu}_2\text{Al}_4\text{O}_7$  läßt sich die in der Einleitung aufgeworfene Frage nach der Abhängigkeit der Koordinationssphäre um  $\text{Cu}^+$  von dessen kristalchemischer Funktion im Festkörper klären.  $\text{Cu}^+$  ist, wenn es als Bestandteil im Anionengerüst auftritt, stets hantelförmig koordiniert, fungiert es als Kation, werden andere Polyeder gebildet. In der hier untersuchten Verbindung sind es die beschriebenen Oktaeder und Kuboktaeder, in  $\text{Cu}_{0,64}\text{V}_2\text{O}_5$  ist es eine trigonal prismatische Koordination. Dies bedeutet zugleich, daß Verbindungen wie  $\text{CoCuO}_2$ ,  $\text{FeCuO}_2$ ,  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$ ,  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$  als Oxocuprate(I) bezeichnet werden sollten, während  $\text{Cu}_2\text{Al}_4\text{O}_7$  ein Kupferoxoaluminat verkörpert.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung mit wertvollen Sachmitteln.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechanlage PDP 10 der Universität Kiel ausgeführt.

### Literatur

- <sup>1</sup> Müller-Buschbaum, Hk., *Angew. Chem.* **89**, 704 (1977).
- <sup>2</sup> Hestermann, K., Hoppe, R., *Z. anorg. allg. Chem.* **360**, 113 (1968).
- <sup>3</sup> Hoppe, R., 20 Jahre Fonds der Chem. Industrie (Verband der Chem. Industrie Frankfurt, Hrsg.), S. 97. Weinheim: Verlag Chemie. 1970.
- <sup>4</sup> Haas, H., Kordes, E., *Z. Krist.* **129**, 259 (1969).
- <sup>5</sup> Bertaut, E. F., Delorme, C., *C. R. heb. séances Acad. Sci.* **238**, 1829 (1954).

- <sup>6</sup> Shannon, R. D., Rogers, D. B., Prewitt, C. T., Inorg. Chem. **10**, 713 (1971).
- <sup>7</sup> Teske, Chr., Müller-Buschbaum, Hk., Z. anorg. allg. Chem. **379**, 113 (1970).
- <sup>8</sup> Teske, Chr., Müller-Buschbaum, Hk., Z. Naturforsch. **27 b**, 296 (1972).
- <sup>9</sup> Christian, H. P., Müller-Buschbaum, Hk., Z. Naturforsch. **30 b**, 175 (1975).
- <sup>10</sup> Meyer, Hj., Dissertation, Kiel 1980.
- <sup>11</sup> Krause, Ö., Thiel, W., Z. anorg. allg. Chem. **203**, 120 (1931).
- <sup>12</sup> Holgersson, S., Z. anorg. allg. Chem. **204**, 378 (1932).
- <sup>13</sup> Cooley, R. F., Reer, J. S., J. Amer. Ceram. Soc. **55**, 345 (1972).