

## Verfeinerung der Kristallstruktur von Kupfer(II)-hydroxichlorid, $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$

Herta Effenberger

Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien, A-1010 Wien,  
Österreich

(Eingegangen 30. Dezember 1983. Angenommen 18. Januar 1984)

### *Crystal Structure Refinement of Copper(II)Hydroxichloride, $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$*

The crystal structure of  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$  [ $a = 5.555(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.671(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.127(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 114.88(3)^\circ$ , space group  $\text{P}2_1/a$ ,  $Z = 4$ ] was refined for 810 observed reflections with  $\sin \theta / \lambda \leq 0.80 \text{ \AA}^{-1}$  to  $R = 0.035$ . Crystals were synthesized under hydrothermal conditions. The copper atom is planar four coordinated by three oxygen atoms and one chlorine atom; two further chlorine atoms complete its coordination. The copper polyhedra share edges to build up sheets, which are connected by hydrogen bonds to the chlorine atoms of adjacent sheets.

[Keywords:  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ ; Crystal structure; Crystal chemistry]

### Einleitung

Für die Verbindung  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$  gab *Aebi*<sup>1</sup> auf Grund theoretischer Überlegungen einen schematischen Strukturvorschlag, der von *Oswald* und *Feitknecht*<sup>2</sup> mittels Pulveraufnahmen sowie von *Iitaka et al.*<sup>3</sup> mittels Weissenbergaufnahmen als prinzipiell richtig erkannt wurde. Da diese Strukturuntersuchungen den heutigen Genauigkeitsansprüchen nicht mehr genügen, wurde eine Neubearbeitung als wichtig erachtet. Vor allem schien eine Lokalisation des Wasserstoffatoms von Interesse.

### Experimentelles und Strukturverfeinerung

Für eine Strukturverfeinerung geeignete Kristalle von  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$  wurden unter Hydrothermalbedingungen synthetisiert (vgl. *Iitaka et al.*<sup>3</sup>). Dazu wurde  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , dem etwa 10 mol%  $\text{CuO}$  beigemischt war, über 48 Stunden in einer „Teflonbombe“ mit  $6,5 \text{ cm}^3$  Volumen bei  $\sim 80\%$  Füllungsgrad auf  $230^\circ \text{C}$  erhitzt (Sättigungsdampfdruck der Komponenten). Eine Überprüfung der Gitterparameter ergab innerhalb der Fehlergrenzen die von *Iitaka et al.*<sup>3</sup> gefundenen

Werte; diese wurden daher für die hier vorliegenden Untersuchungen übernommen:  $a = 5,555(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,671(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,127(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 114,88(3)^\circ$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle; auch die Raumgruppe  $C_{2h}^5 - P2_1/a$  konnte durch die Strukturverfeinerung bestätigt werden.

Der für die Strukturverfeinerung verwendete Kristall war von Flächen der Formen  $\{110\}$  und  $\{001\}$  begrenzt und hatte die Größe  $0,14 \times 0,16 \times 0,05 \text{ mm}^3$ . 1914 Röntgenbeugungsintensitäten ( $\pm h k \pm l$ ) wurden auf einem automatischen Zweikreisdiffraktometer STOE-STADI-2 mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) im  $\omega$ -scan bis  $\sin \theta/\lambda = 0,80 \text{ \AA}^{-1}$  gesammelt. Die Absorption [linearer Absorptionskoeffizient  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 113,9 \text{ cm}^{-1}$ ] wurde gemäß der Kristallgestalt, die Lorentz- und Polarisierungseffekte in der üblichen Weise berücksichtigt. Anschließend wurde durch Mitteilung symmetrieäquivalenter Reflexintensitäten ein Datensatz von 864 Reflexen erhalten, wovon 810 mit  $F_o > 5\sigma(F_o)$  als beobachtet gewertet und für die Strukturverfeinerung herangezogen wurden.

Die Streukurven für Cu,  $\text{Cl}^-$ , O und H sowie die Werte  $\Delta f'$  und  $\Delta f''$  wurden den „International Tables for X-ray Crystallography“<sup>4</sup> entnommen. Als Ausgangswerte für die Strukturverfeinerung (Methode der kleinsten Quadrate, volle Matrix) dienten die in<sup>3</sup> angegebenen Ortsparameter. Das H-Atom wurde in einer anschließend gerechneten Differenzfouriersumme lokalisiert. Die Verfeinerung sämtlicher Ortsparameter sowie der anisotropen Temperaturparameter (Wasserstoffatom isotrop) konvergierte für Verfeinerung der 810 als beobachtet gewerteten Reflexe bei  $R = 0,035$  bzw. bei  $R = 0,038$ , wenn auch die 54 Reflexe mit  $F_o < 5\sigma(F_o)$  berücksichtigt werden. Die sekundäre Extinktion wurde nach Zachariasen<sup>5</sup> berechnet; der maximale Korrekturfaktor für ein  $F_o$  betrug dabei 0,64 (Reflex 001). Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturamplituden wurde am Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien hinterlegt.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Strukturparameter sind in Tabelle 1 angegeben, die interatomaren Abstände und Bindungswinkel in Tabelle 2. Die von Itaka et al.<sup>3</sup> für  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$  ermittelte Kristallstruktur wurde im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit bestätigt. Die Unterschiede in den Atompositionen betragen gegenüber den früheren Autoren nur  $0,004 \text{ \AA}$  (Cu-Atom),  $0,009 \text{ \AA}$  (Cl-Atom) und  $0,033 \text{ \AA}$  (O-Atom). Die postulierte H-Brücke konnte durch die röntgenographische Lokalisation des H-Atoms bestätigt werden.

Das Cu-Atom ist von drei O-Atomen und einem Cl-Atom etwa planar umgeben. Der Mittelwert der Cu—O-Bindungslängen beträgt  $2,005 \text{ \AA}$ ; der Cu—Cl-Abstand ist mit  $2,295 \text{ \AA}$  bereits um 14,5% länger. Mit zwei weiteren Cl-Atomen im Abstand Cu—Cl  $\sim 2,70 \text{ \AA}$  wird die Koordinationsfigur des Cu-Atoms zu jenem durch den Jahn-Teller-Effekt stark verzerrten Oktaeder ergänzt, welcher der üblichen Erfahrung für die Koordination von Cu(II)-Atomen entspricht<sup>6-8</sup>. Die Koordination des Cu-Atoms im  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$  ist formal als  $[(3\text{O} + 1\text{Cl}) + 2\text{Cl}]$  zu schreiben.

Tabelle 1. Orts- und Temperaturparameter für Cu(OH)Cl. Die Standardabweichungen sind in Klammern in Einheiten der letzten Stellen angeführt.

$$ATF = \exp - \left[ \sum_{j=1}^3 \sum_{i=1}^3 h_i h_j \beta_{ij} \right]$$

	Cu	O	H	Cl
$x/a$	0,25375 (9)	0,1508 (5)	0,21 (2)	0,3218 (2)
$y/b$	0,11786 (7)	0,3525 (4)	0,35 (2)	0,4090 (1)
$z/c$	-0,03193 (9)	0,1189 (5)	0,26 (2)	-0,3114 (1)
$\beta_{11}$	0,00593 (16)	0,0075 (8)		0,0077 (2)
$\beta_{22}$	0,00427 (11)	0,0043 (5)		0,0075 (2)
$\beta_{33}$	0,01028 (16)	0,0079 (7)		0,0071 (2)
$\beta_{12}$	0,00030 (8)	-0,0010 (5)		0,0000 (2)
$\beta_{13}$	0,00281 (11)	0,0032 (6)		0,0022 (2)
$\beta_{23}$	-0,00102 (7)	-0,0002 (4)		0,0001 (1)
$B_{\text{iso}}$ bzw. $B_{\text{equiv}}$	0,91	0,84	2,3 (5)	1,04

Auffallend ist, daß die vier nächsten etwa koplanaren Nachbarn des Cu-Atoms durch zwei verschiedene Atomsorten, nämlich durch drei O-Atome und ein Cl-Atom, dargestellt werden. Bis heute ist eine derartige Koordination nur für die Verbindung Cu(OH)Cl bekannt. Eine Koordination durch zwei O- und zwei Cl-Atome bzw. ein O-Atom und drei Cl-Atome ist hingegen bereits in einigen Verbindungen gefunden worden:  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}^9$  (Erioehalcit),  $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}^{10}$  (Mitscherlicht),  $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}^{11}$  und  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2^{12}$ . Gleichartige Atome O und Cl sind in diesen Koordinationsfiguren jeweils in Transstellung angeordnet. Die einzelnen Cu-O- bzw. Cu-Cl-Abstände entsprechen stets den Abständen, wie man sie bei Koordination mit nur einer Atomart beobachtet.

Das O-Atom ist etwa tetraedrisch von drei Cu-Atomen und einem H-Atom umgeben (der Mittelwert der sechs Winkel am O-Atom beträgt  $109^\circ$ , die mittlere Abweichung  $6^\circ$ ). Das Cl-Atom ist ebenfalls von drei Cu-Atomen koordiniert und fungiert gleichzeitig als Akzeptor einer Wasserstoffbrückenbindung. Die Cu-Cl-Cu-Bindungswinkel sind signifikant kleiner als einer tetraedrischen Koordination entspräche (Mittelwert:  $81,12^\circ$ , mittlere Abweichung:  $4,26^\circ$ ), die Cu-Cl-H-Bindungswinkel hingegen größer (Mittelwert:  $130^\circ$ , mittlere Abweichung:  $17^\circ$ ). Die Geometrie der Wasserstoffbrückenbindung entspricht den von *Chiari* und *Ferraris*<sup>13</sup> für O-H...Cl-Bindungen in anderen gut belegten Strukturen gefundenen Werten.

Die Kristallstruktur von Cu(OH)Cl wird aus parallel (001) liegenden  $\frac{2}{3}[\text{CuOCl}]^{1-}$ -Schichten aufgebaut (Abb. 1), bei denen die Cu-Koordina-

Tabelle 2. *Interatomare Abstände (Å) und Bindungswinkel (°) für Cu(OH)Cl. Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen in Klammern. Die Transformation der Koordinaten des jeweiligen Atoms bezogen auf die Angaben in Tab. 1 erfolgt nach:*

i	$x, y, z$
ii	$1/2 + x, 1/2 - y, z$
iii	$1/2 - x, 1/2 + y, -z$

	Liganden	Abstand	Winkel
Cu <sup>i</sup> —O <sup>iii</sup> = 1,984 (2)	O <sup>iii</sup> , O <sup>ii</sup>	2,598 (6) <sup>a</sup>	81,1 (2)
—O <sup>ii</sup> = 2,011 (2)	Cl <sup>ii</sup>	3,098 (3)	92,5 (1)
—O <sup>i</sup> = 2,019 (2)	Cl <sup>iii</sup>	3,178 (3)	84,0 (1)
—Cl <sup>ii</sup> = 2,295 (1)	Cl <sup>i</sup>	3,879 (3)	110,2 (1)
—Cl <sup>iii</sup> = 2,699 (1)	O <sup>ii</sup> , O <sup>i</sup>	3,096 (5)	100,4 (2)
—Cl <sup>i</sup> = 2,719 (1)	Cl <sup>iii</sup>	3,663 (3)	101,1 (1)
	Cl <sup>i</sup>	3,046 (3)	78,6 (1)
	O <sup>i</sup> , Cl <sup>ii</sup>	3,046 (3)	89,6 (1)
	Cl <sup>iii</sup>	3,165 (3)	82,9 (1)
	Cl <sup>i</sup>	3,178 (3)	82,9 (1)
	Cl <sup>iii</sup>	3,688 (1)	94,85 (4)
	Cl <sup>i</sup>	3,495 (2)	87,97 (4)

<sup>a</sup> Gemeinsame O—O-Kante zwischen zwei CuO<sub>3</sub>Cl-, „Quadraten“.

$$\begin{array}{l} \text{H}^i - \text{O}^i = 0,79 \text{ (12)} \quad \text{O} \cdots \text{Cl} = 3,231 \text{ (3)} \\ \cdots \text{Cl}^i = 2,46 \text{ (12)} \quad \text{O} - \text{H} \cdots \text{Cl} = 166 \text{ (26)} \end{array}$$

Cu <sup>i</sup> —Cl <sup>i</sup> —Cu <sup>ii</sup>	= 81,55 (4)
—Cu <sup>iii</sup>	= 76,67 (4)
—H <sup>i</sup> [O <sup>i</sup> ]	= 121 (3) [122,8 (1)]
Cu <sup>ii</sup> —Cl <sup>i</sup> —Cu <sup>iii</sup>	= 85,15 (4)
—H <sup>i</sup> [O <sup>i</sup> ]	= 120 (3) [122,5 (1)]
Cu <sup>iii</sup> —Cl <sup>i</sup> —H <sup>i</sup> [O <sup>i</sup> ]	= 149 (6) [146,2 (1)]
Cu <sup>i</sup> —O <sup>i</sup> —Cu <sup>ii</sup>	= 109,5 (1)
—Cu <sup>iii</sup>	= 114,2 (1)
—H <sup>i</sup> [Cl <sup>i</sup> ]	= 115 (10) [125,0 (1)]
Cu <sup>ii</sup> —O <sup>i</sup> —Cu <sup>iii</sup>	= 98,9 (2)
—H <sup>i</sup> [Cl <sup>i</sup> ]	= 112 (9) [104,6 (1)]
Cu <sup>iii</sup> —O <sup>i</sup> —H <sup>i</sup> [Cl <sup>i</sup> ]	= 106 (10) [101,3 (1)]

tionspolyeder über Kanten verknüpft werden. Diese Schichten werden untereinander in Richtung [001] über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden (Abb. 2). Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl<sup>6</sup> (Botallackit) besitzt ebenfalls in Schichten angeordnete Cu-Koordinationspolyeder, die lediglich über O—H⋯Cl-Bindungen verknüpft werden. Bei Beschreibung des Cu-Koordinationspolyeders als Oktaeder sind beide den Schichten im Mg(OH)<sub>2</sub>-Typ topologisch verwandt. Berücksichtigt man hingegen die

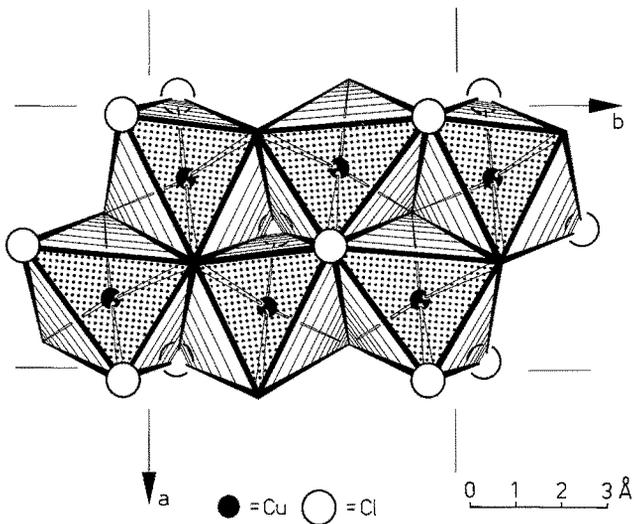


Abb. 1. Die Verknüpfung der Cu-Koordinationspolyeder zu  $\infty[\text{CuOCl}]^{1-}$ -Schichten im  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ . Die Bindungen vom Cu-Atom zu seinen vier nächsten Nachbarn sind eingezeichnet. Projektion senkrecht zur Ebene (001)

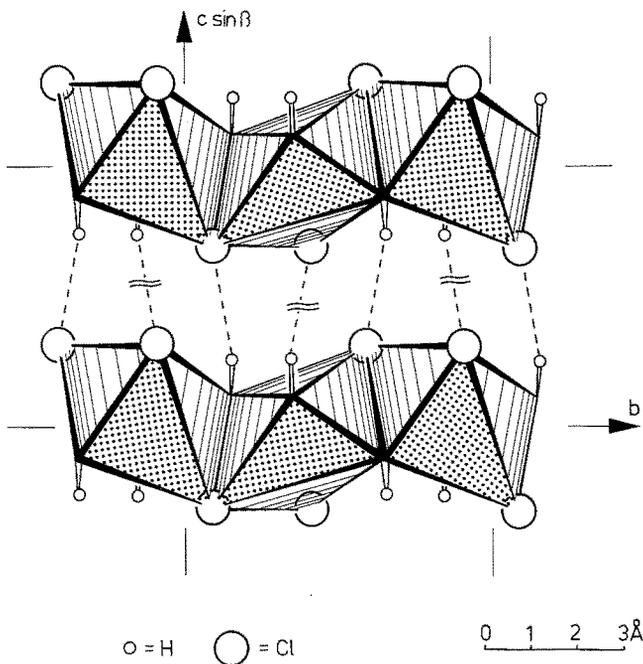


Abb. 2. Die Wasserstoffbrückenbindungen im  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ . In der Projektion parallel [100] sind nur die Cu-Koordinationspolyeder in  $z/c \approx 0,75$  dargestellt

unterschiedlichen Abstände vom Cu-Atom zu den vier näheren und zu den zwei weiter entfernten Liganden der [4 + 2]-Koordination des Cu(II)-Atoms, so sind die  $\infty$  [Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl]<sup>3-</sup>-Schichten des Botallackits prinzipiell unterschiedlich zu denen des Cu(OH)Cl gebaut: Im Cu(OH)Cl können die Bindungen zu den beiden weitest entfernten Nachbarn des Cu<sup>[(3+1)+2]</sup>-Atoms formal als gewinkelte „Ketten“ parallel [010] beschrieben werden. Im Botallackit hingegen gilt dies bei analoger Aufstellung der Kristallstruktur nur mehr für die Hälfte der Cu<sup>[4+2]</sup>-Koordinationspolyeder; für die anderen liegen die Richtungen dieser Abstände senkrecht zu [010]. Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Br und Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>I<sup>6</sup> sowie die beiden Modifikationen von Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub><sup>14,15</sup> weisen eine dem Botallackit vergleichbare Verknüpfung der Cu-Koordinationspolyeder auf. Die zwei weiteren bekannten Phasen des basischen Cu(II)-Chlorides Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl, nämlich Atacamit<sup>6</sup> und Paratacamit<sup>16</sup>, bilden hingegen Gerüststrukturen.

### Dank

Herrn Prof. Dr. J. Zemann danke ich für sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Es wurden Rechenprogramme von G. Sheldrick (SHELX-76) und C. T. Prewitt (SFLS-5) verwendet. Die Synthesen wurden aus Mitteln der „Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien“ unterstützt, Rechenzeit stellte das „Interuniversitäre Rechenzentrum Wien“ zur Verfügung.

### Literatur

- <sup>1</sup> Aebi F., Acta Cryst. **7**, 26 (1954).
- <sup>2</sup> Oswald H. R., Feitknecht W., Helv. Chim. Acta **44**, 847 (1961).
- <sup>3</sup> Iitaka Y., Locchi S., Oswald H. R., Helv. Chim. Acta **44**, 2095 (1961).
- <sup>4</sup> International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV. Birmingham: The Kynoch Press. 1974.
- <sup>5</sup> Zachariassen W. H., Acta Cryst. **23**, 558 (1967).
- <sup>6</sup> Wells A. F., Structural Inorganic Chemistry, 3rd ed. Oxford: At the Clarendon Press. 1962.
- <sup>7</sup> Zemann J., Fortschr. Miner. **39**, 59 (1961).
- <sup>8</sup> Zemann J., Handbook of Geochemistry II-3, 29/A. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1972.
- <sup>9</sup> Engberg A., Acta Chem. Scand. **24**, 3510 (1970).
- <sup>10</sup> Chidambaram R., Navarro Q. O., Garcia A., Linggoatmodjo K., Lin Shi-Chien, Suh Il-Hwan, Sequeira A., Srikanta S., Acta Cryst. **B 26**, 827 (1970).
- <sup>11</sup> De Boer J. J., Bright D., Helle J. N., Acta Cryst. **B 28**, 3436 (1972).
- <sup>12</sup> Arpe R., Müller-Buschbaum Hk., Z. Naturforsch. **32 b**, 380 (1977).
- <sup>13</sup> Chiari G., Ferraris G., Acta Cryst. **B 38**, 2331 (1982).
- <sup>14</sup> Bovio B., Locchi S., J. Cryst. Spect. Res. **12**, 507 (1982).
- <sup>15</sup> Effenberger H., Z. Krist., im Druck.
- <sup>16</sup> Fleet M. E., Acta Cryst. **B 31**, 183 (1975).