

**Über Oxocuprate, XXVI**  
**Synthese und Struktur eines Oxohalogenocuprat(I):**  
**Sr<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>Cl**

**Hanskarl Müller-Buschbaum\* und Wolfgang Leib**

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

*(Eingegangen 21. März 1984. Angenommen 27. März 1984)*

*About Oxocuprates, XXVI.*  
*Synthesis and Structure of Sr<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>Cl*

Single crystals of Sr<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>Cl were prepared in a closed system of Ag- and quartz-tubes. The colorless crystals are extremely sensitive against moisture. X-ray investigation proves a trigonal symmetry ( $a = 400.3$ ;  $c = 2767.9$  pm, space group P 3<sub>1</sub>21-D<sub>3</sub><sup>4</sup>). Sr<sup>2+</sup> has a distorted octahedral coordination of 3 O<sup>2-</sup> and 3 Cl<sup>-</sup>. Cu<sup>+</sup> shows a dumbbell like O<sup>2-</sup> surrounding. The O—Cu—O bond angle (176.5°) differs from the usually value (180°).

*(Keywords: Strontium; Copper; Oxygen; Chlorine)*

### Einleitung

Oxo- und Oxohalogenocuprate(II) sind in großer Zahl bekannt und untersucht worden<sup>1</sup>. Als übereinstimmendes Bauprinzip wird für Cu<sup>2+</sup> eine annähernd quadratisch planare Sauerstoffumgebung beobachtet, Halogen besitzt in der Regel eine polyederergänzende Funktion.

Von den Oxo- und Oxohalogenocupraten(I) sind nur wenige bekannt. Als Beispiele seien aufgeführt: KCuO (Lit.<sup>2</sup>), SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Lit.<sup>3</sup>), FeCuO<sub>2</sub> (Lit.<sup>4</sup>) und Ba<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>Cl (Lit.<sup>5</sup>). Alle Oxocuprate(I) besitzen lineare O—Cu—O-Hanteln, die auf unterschiedlichste Weise verknüpft sein können. In den Delafossiten (FeCuO<sub>2</sub>) treten diese O—Cu—O-Hanteln isoliert auf. Das gleiche gilt für Ba<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>Cl, wo Halogen nicht an der Kupferkoordination beteiligt ist. KCuO besitzt in sich geschlossene [Cu<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>-Baugruppen. Im Bautyp des Strontiumoxocuprat(I), SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, bilden gestreckte O—Cu—O-Hanteln eindimensionale unendliche Zickzackketten.

Seit langem wurde versucht, weitere Oxohalogenocuprate(I) darzustellen, was bisher nur in mikrokristalliner Form möglich war. Ein neuer Syntheseweg mit flüchtigem  $\text{CuCl}$  führte kürzlich zum Erfolg, so daß Einkristalle von  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}$  dargestellt und untersucht werden konnten.

## Ergebnisse

### *Darstellung von $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}$ -Einkristallen*

Alle Experimente,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}$  auf dem üblichen Weg aus  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{SrO}$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$  unter Sauerstoffausschluß darzustellen, führten zu röntgenographisch unbrauchbaren Einkristallen. Verzichtet man auf das Schmelzmittel  $\text{SrCl}_2$ , welches partiell an der Reaktion teilnehmen muß, um der gewünschten Verbindung Halogen zuzuführen und setzt stattdessen  $\text{CuCl}$  ein, so entsteht  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}$  in einkristalliner Form. Es genügt somit  $\text{CuCl}$  und  $\text{SrO} = 1 : 1$  36 h auf  $870^\circ\text{C}$  unter Luftausschluß zu erhitzen. Hierzu wurden die gründlich gemischten Ausgangsstoffe in einem einseitig verschlossenem Silberrohr (8 mm  $\varnothing$ ), welches in ein evakuiertes Quarzrohr (12 mm  $\varnothing$ ) eingeschmolzen ist, zur Reaktion gebracht. Es bilden sich farblose bis schwach gelbliche Einkristalle von 0,1–0,2 mm Durchmesser, die extrem hydrolyseempfindlich sind. Kleinste Spuren Luftfeuchtigkeit zersetzen  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}$ , was an der intensiv roten Farbe von  $\text{Cu}_2\text{O}$  erkannt werden kann.

Mit einem energiedispersiven Meßsystem (Elektronenmikroskop Jeol T 200, ED-System PGT-III) wurden die isolierten Einkristalle vor der Strukturbestimmung analytisch untersucht.

### *Röntgenographische Untersuchung von $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}$*

Mit *Weissenberg*-, Precession- und Vierkreisdiffraktometerdaten ( $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung) wurden die Gitterkonstanten, Auslöschungen und die Raumgruppe bestimmt.  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}$  kristallisiert trigonal mit:

$$a = 400,3 (11) \text{ und } c = 2767,9 (17) \text{ pm.}$$

Die systematisch beobachtbaren Reflexe ( $000l$ ) mit  $l = 3n$  führen zu den charakteristischen Raumgruppen  $\text{P } 3_121\text{-D}_3^4$ ,  $\text{P } 3_1\text{-C}_3^2$  und  $\text{P } 3_2\text{-C}_3^3$ . Für den vorliegenden Datensatz wurde die Kristallstruktur mit der Raumgruppe  $\text{P } 3_121$  gelöst.

Mit 234 symmetrieunabhängigen Reflexen, für die  $F_0 \geq 6\sigma F_0$  gilt, wurden *Patterson*-synthesen berechnet, die zu den Lagen der stark streuenden Teilchen  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$  und  $\text{Cl}^-$  führten. Mit *Fourier*-synthesen konnten die noch fehlenden Sauerstoffe bestimmt werden. Die verfeinerten Atomlagen und die Temperaturfaktoren sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Der Gütefaktor beträgt ohne zusätzliche Korrekturen, für

Tabelle 1. *Atomparameter für Sr<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>Cl. In der Raumgruppe P3<sub>1</sub>21-D<sub>3</sub><sup>4</sup> sind folgende Punktlagen besetzt (Standardabweichungen in Klammern)*

	Punktlage	x	y	z	B [Å <sup>2</sup> ]
Sr	(6 c)	0,0	0,3333	0,4233 (1)	1,01
Cu	(3 a)	0,0	0,327 (12)	0,6667	1,26
Cl	(3 b)	0,0	0,351 (13)	0,1667	1,06
O	(6 c)	0,011 (23)	0,317 (22)	0,732 (1)	0,50

Tabelle 2. *Interatomare Abstände für Sr<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>Cl [Å] (Standardabweichungen in Klammern)*

Sr—O	2,377 (7); 2,501 (11); 2,356 (7)
Sr—Cl	3,093 (33); 3,138 (3); 3,189 (34)
Cu—O	1,810 (2) (2 ×)

isotrope Temperaturfaktoren,  $R = 0,09$ . Eine Gegenüberstellung der beobachteten Werte ( $F_0$ ) mit den berechneten Daten ( $F_c$ ) ist an anderer Stelle abgedruckt<sup>6</sup>. Tabelle 2 enthält die interatomaren Abstände.

### Diskussion

Die Strukturuntersuchung von Sr<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>Cl zeigt, daß diese Verbindung mit der früher untersuchten Substanz Ba<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>Cl (Lit.<sup>6</sup>) praktisch isotyp ist. Charakteristisch für beide Oxohalogenocuprate(I) ist eine oktaedrische Koordination von Sr<sup>2+</sup> bzw. Ba<sup>2+</sup> durch drei O<sup>2-</sup> und drei Cl<sup>-</sup>. Wie Abb. 1 zeigt, erfolgt die Verknüpfung dieser Oktaeder über gemeinsame Kanten zu zweidimensional unendlichen Oktaederdoppelschichten. Jede Oktaederdoppelschicht besteht im Inneren aus Cl<sup>-</sup>-Ionen, während die Peripherie ausschließlich O<sup>2-</sup> enthält. Diese Schichten aus Sauerstoff-Chlor-Sauerstoff ergeben automatisch für Cu<sup>+</sup> eine reine O<sup>2-</sup>-Umgebung. Die Koordination um Cu<sup>+</sup> ist erwartungsgemäß eine hantelförmige mit einem Bindungswinkel O—Cu—O von 176,5°. Da diese CuO<sub>2</sub>-Hanteln die beschriebenen Oktaederdoppelschichten verknüpfen, sind sie längs [001] orientiert. Soweit besteht Identität im Aufbau von Sr<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>Cl mit Ba<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>Cl (Lit.<sup>5</sup>). Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Verbindungen wird durch die niedrigere Symmetrie von Sr<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>Cl hervorgerufen. Es entstehen Freiheitsgrade, die zu verzerrten Oktaedern um Sr<sup>2+</sup> führen, d. h. die Bindungsabstände können sich dem geringeren Radius von Sr<sup>2+</sup> anpassen. Dennoch fällt auf, daß Sr<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>Cl ein großes



Abb. 2 hebt hervor, daß die  $\text{Cl}^-$ -Ionen in der  $a/a$ -Ebene so angeordnet sind, daß ihr Abstand die Größe der Gitterkonstante  $a$  bestimmt. Drei  $\text{Cl}^-$  bilden eine Oktaederdreiecksfläche. Durch eine weitere Dreiecksfläche aus  $\text{O}^{2-}$ -Ionen wird jeweils für  $\text{Sr}^{2+}$  eine oktaedrische Umgebung aufgebaut. Wegen der strikten Kantenverknüpfung der  $\text{SrCl}_3\text{O}_3$ -Oktaeder müssen die O – O-Abstände jener  $\text{O}^{2-}$ -Ionen in der Dreiecksfläche ebenso groß sein wie die Gitterkonstante  $a$ . Somit wird zur Verknüpfung der Oktaederdoppelschichten im Bereich des Sauerstoffs Volumen verbraucht, welches nicht dem Platzbedarf von  $\text{O}^{2-}$  entspricht.

$\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}$  ist ein relativ seltenes Beispiel für eine Verbindungsbildung unter Volumenexpansion, was normalerweise nur bei kationenreichen Stoffen beobachtet wird. Neu ist ferner, daß der Bindungswinkel O – Cu – O mit 176,5 deutlich von der gestreckten Hantel abweicht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung mit wertvollen Sachmitteln.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage PDP 10 der Universität Kiel mit dem Programm SHELX 76 (*Sheldrick G. M.*, Cambridge 1976) ausgeführt. Die Zeichnungen wurden mit einem modifizierten ORTEP-Programm<sup>7,8</sup> erhalten.

### 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> Teske C. L., Müller-Buschbaum Hk., *Z. anorg. allg. Chem.* **379**, 113 (1970).
- <sup>4</sup> Shannon R. D., *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- <sup>5</sup> Kipka R., Müller-Buschbaum Hk., *Z. anorg. allg. Chem.* **430**, 250 (1977).
- <sup>6</sup> Leib W., Diplomarbeit, Kiel 1983.
- <sup>7</sup> Johnson C. K., Report ORNL-3794, Oak Ridge, Nat. Lab., Tennessee 1965.
- <sup>8</sup> Plötz K.-B., Dissertation, Kiel 1982.