NOTIZEN

Notiz zur Kristallchemie von $\text{LiBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$

Note on the Crystal Chemistry of $\text{LiBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$

G. Tams, Hk. Müller-Buschbaum*

Institut für Anorganische Chemie der
Christian-Albrechts-Universität,
Olshausenstraße 40, D-24098 Kiel

Ch. Lang

Hoechst AG, Zentralforschung II,
D-65926 Frankfurt/Main

Z. Naturforsch. **50b**, 681–683 (1995);
eingegangen am 19. September 1994

Lithium, Barium, Copper, Oxide

Single crystals of $\text{LiBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ have been prepared by recrystallization from melts in a stream of dry Argon as well as by spontaneous CO_2 -LASER heating. It crystallizes with orthorhombic symmetry, space group $D_{2h}^{23} - \text{Fmmm}$, $a = 8,219(2)$, $b = 11,520(2)$, $c = 14,284(3)$ Å, $Z = 8$. The crystal structure is isotypic to $\text{NaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$.

Einleitung

Kürzlich wurde über das gemischtvalente Oxo-cuprat $\text{NaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [1] berichtet, welches sich durch planar quadratisch koordinierte Cu^{2+} - und Cu^{3+} -Ionen auszeichnet. Die planaren CuO_4 -Polygone sind über Kanten zu Cu_6O_{12} -Ringen verknüpft. Es war seinerzeit nicht möglich, zwischen einer geordneten oder statischen Verteilung der unterschiedlich geladenen Kupferionen zu unterscheiden. Gesichert erschien, daß kleine einwertige Kationen diesen Strukturtyp nicht ausbilden können, da die trigonal prismatische Koordination von Na zum Beispiel für Lithium zu groß ist. Der vorliegende Beitrag zeigt jedoch, daß es möglich ist, die zu $\text{NaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ analoge Verbindung mit Lithium anstelle von Natrium darzustellen.

Experimentelles

Für die Synthese von $\text{LiBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ wurden $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Riedel de Haën, p.a.), Li_2O (Ventron

95%) und Cu_2O (Riedel de Haën, p.a.) innig vermengt und unter Argonatmosphäre bis zum Er-schmelzen auf 650 °C erhitzt. Ein anderer Weg besteht darin, eine Mischung aus BaO_2 (Merck, p.a.), Li_2O (Johnson Matthey, p.a.) und Cu_2O (Riedel de Haën, p.a.) zu Tabletten zu verpressen und diese spontan mit einem CO_2 -LASER bis zum Schmelzpunkt zu erhitzen. Die Reaktionsdauer liegt im Bereich weniger Sekunden, um ein über-mäßiges Verdampfen von Li_2O zu vermeiden. Aus den inhomogenen Schmelzreguli konnten kleine schwarze Einkristalle abgetrennt werden. Die röntgenographische Untersuchung erfolgte mit Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen sowie Vierkreisdiffraktometer-Messungen. Tab. I faßt die kristallographischen Daten und Meßbedingun-gen zusammen. Diese ließen eine Verwandtschaft mit $\text{NaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [1] erkennen. Eine Verfeinerung der aus [1] übernommenen Atomparameter mit

Tab. I. Kristallographische Daten und Meßbedingungen für $\text{LiBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ mit Standardabweichungen in Klammern.

Kristallsystem	rhombisch
Raumgruppe	$D_{2h}^{23} - \text{Fmmm}$ (Nr. 69)
Elementarzellabmessungen [Å]	$a = 8,219(2)$ $b = 11,520(2)$ $c = 14,284(3)$
Zellvolumen [Å ³]	1352,5(5)
Formeleinheiten pro EZ	8
Diffraktometer	Siemens AED2
Strahlung/Monochromator	MoK α /Graphit
2 θ -Bereich [°]	5–70
Auslöschungsbedingungen	hkl : $h + k, h + l,$ $k + l = 2n$ $0kl$: $k, l = 2n$ $h k 0$: $h, k = 2n$ $h 0 l$: $h, l = 2n$ $h 0 0$: $h = 2n$ $0 k 0$: $k = 2n$ $0 0 l$: $l = 2n$
Absorptionskoeffizient	20,725 mm ⁻¹
Extinktionskoeffizient	0,1012
Anzahl vermessener Reflexe	2254
Symmetrieunabhängige	
Reflexe	477
Reflexe/Restraints/Parameter	477/0/39
Goodness-of-fit	1,249
Gütefaktoren (anisotrop)	
(alle Reflexe)	$R1 = 0,11$; $wR2 = 0,25$
für $[I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,10$; $wR2 = 0,25$

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Hk. Müller-Buschbaum.

Tab. II. Lageparameter und anisotrope* Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für $\text{LiBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ mit Standardabweichungen in Klammern. In der Raumgruppe $D_{2h}^{23} - \text{Fmmm}$ sind folgende Punktlagen besetzt.

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
Ba(1)	8h	0,0	0,2339(1)	0,0	0,012(1)
Ba(2)	8g	0,25	0,25	0,25	0,013(1)
Cu(1)	8g	0,6875(2)	0,0	0,0	0,020(2)
Cu(2)	16n	0,3450(1)	0,0	0,3452(1)	0,021(1)
Li	8i	0,0	0,0	0,3366(11)	0,019(3)
O(1)	16m	0,0	0,113(5)	0,198(4)	0,033(2)
O(2)	32p	0,199(6)	0,891(4)	0,403(3)	0,033(2)

* Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba(1)	11(1)	13(1)	13(1)	0	0	0
Ba(2)	11(1)	15(1)	14(1)	0	0	0
Cu(1)	17(1)	24(1)	18(1)	0	0	0
Cu(2)	17(1)	25(1)	21(1)	0	1(1)	0
Li	18(7)	13(6)	26(7)	0	0	0
O(1)	19(2)	44(3)	44(3)	-7(3)	0	0
O(2)	31(2)	34(2)	36(2)	-1(2)	4(2)	-4(2)

$$* T_{\text{aniso}} = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)].$$

Tab. III. Interatomare Abstände [$\text{\AA}$] für $\text{LiBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ mit Standardabweichungen in Klammern.

Ba(1)–O(2)	2,800(4) (4 $\times$)	Cu(1)–O(1)	1,871(4) (4 $\times$)
Ba(1)–O(1)	3,150(6) (2 $\times$)		
Ba(1)–O(2)	3,175(4) (4 $\times$)	Cu(2)–O(1)	1,924(5) (2 $\times$)
		Cu(2)–O(2)	1,928(4) (2 $\times$)
Ba(2)–O(1)	2,694(4) (4 $\times$)		
Ba(2)–O(2)	2,757(4) (4 $\times$)		
Li–O(2)	2,275(8) (4 $\times$)		
Li–O(2)	2,370(2) (2 $\times$)		

dem Programm SHELXL-93 [2] führte zu den in Tab. II aufgeführten Werten. Aus diesen Daten ergaben sich die in Tab. III zusammengestellten wichtigsten interatomaren Abstände.

Ergebnisse

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt, daß $\text{LiBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ mit $\text{NaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [1] isotyp ist. Damit wurde neben $\text{NaBa}_2\text{Ni}_3\text{O}_6$ [3] und $\text{CaBa}_2\text{Pd}_3\text{O}_6$ [4] eine weitere Verbindung dieses Strukturtyps gefunden, die zu den Oxometallaten mit quadratisch planar koordinierten Metallionen gehören. Abb. 1 gibt einen charakteristischen Ausschnitt aus der Kristallstruktur wieder. Es sind die seltenen Sechsringe kantenverknüpfter CuO_4 -Quadrate zu erkennen, wie sie auch in BaCuO_2 [5–7] (heute als $\text{Ba}_{44}\text{Cu}_{48}(\text{CO}_3)_6\text{O}_{87,9}$ [8] identifiziert) und $\text{Ba}_9\text{Cu}_7\text{O}_{15}\text{Cl}_2$ [9] beobachtet wurden. Im Gegensatz zum Palladat sind die Oxocuprate gemischt-valente Verbindungen, die aufgrund der Brutto-

Abb. 1.

zusammensetzung Cu^{II} und Cu^{III} enthalten. Eine Zuordnung der Oxidationsstufe auf die mit Kupfer besetzten Punktlagen war bisher mit dem MAPLE-Konzept [10, 11] nicht eindeutig möglich. Mit einem modifizierten Verfahren [12] ist eine Zuordnung von Cu^{III} auf die Lage Cu(1) gelungen [13]. In Abb. 1 sind diese von vier O(2) umgebenen Cu^{III} -Positionen als Kugeln mit Kreuz dargestellt. Die segmentierten Symbole werden dann der Ladung Cu^{2+} zugeordnet.

Der Gütefaktor ist mit $R = 0,10$ relativ groß. Der Grund sind die für Röntgenaufnahmen unzulänglichen Einkristalle, die wegen der kurzen Reaktionszeiten sehr klein und von nur mäßiger Qualität waren. Dennoch ist Lithium gut zuzuordnen. Es besetzt die Positionen des Natriums in $\text{NaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ mit Abständen zu Sauerstoff von 2,28–2,37 $\text{\AA}$ ($d_{\text{Na-O}} = 2,40\text{--}2,44$ $\text{\AA}$).

Alle Rechnungen wurden auf einer IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [14, 15] erstellt*.

Dank

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

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 401239, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] G. Tams, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **617**, 19 (1992).
- [2] G.-M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Determination, Göttingen (1993).
- [3] M. Strunk, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 343 (1993).
- [4] P. Sonne, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 1004 (1993).
- [5] R. Kipka, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Naturforsch. **32b**, 121 (1977).
- [6] W. Gutau, Hk. Müller-Buschbaum, J. Less-Comm. Met. **152**, L 11 (1989).
- [7] E. F. Paulus, G. Miehl, H. Fuess, I. Yehia, U. Löchner, J. Solid State Chem. **90**, 17 (1991).
- [8] M. A. G. Aranda, J. P. Attfield, Angew. Chem. **105**, 1511 (1993).
- [9] R. Kipka, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Naturforsch. **31b**, 1067 (1976).
- [10] R. Hoppe, Angew. Chem. **78**, 52 (1966).
- [11] R. Hoppe, Fluorine Chem. **6**, 387 (1970).
- [12] Persönliche Mitteilung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. R. Hoppe, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen. Zur Publikation vorgesehen in Z. Naturforsch., Serie A.
- [13] Wir danken Herrn Prof. Hoppe, diesen Befund vorab publizieren zu dürfen.
- [14] C. K. Johnson, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, TN (1965).
- [15] K. B. Plötz, Dissertation, Universität Kiel (1982).