

Von Hanskarl Müller-Buschbaum^[*]

Oxoverbindungen mit eben gebauten Koordinationspolyedern sind in der Feststoffchemie eine Rarität. Der jetzige Stand dieses Forschungsgebietes zeigt eine Fülle interessanter Prinzipien der ein-, zwei- und dreidimensionalen Verknüpfung quadratisch-planarer Baugruppen. Das Nachbarschaftsverhältnis dieser Baugruppen im Festkörper erfordert bei bestimmten Stoffen neue Denkmodelle für den Begriff der chemischen Bindung.

1. Einleitung

Das Gebiet der Feststoffchemie wurde in den letzten 15 Jahren um eine Reihe von Oxometallaten mit planar koordinierten Ionen wie Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cu^{3+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} und Au^{3+} bereichert. Neben den chemischen Eigenschaften dieser Stoffe interessierte ihr Aufbau, der mit modernen Methoden studiert wurde. Hier soll zusammenfassend über die bemerkenswerte Vielfalt an charakteristischen Bauprinzipien berichtet werden; über physikalische Eigenschaften liegen nur vereinzelte Untersuchungen vor. Da wesentliche Merkmale der Verknüpfung planarer Polyeder^[**] bei den Halogenooxocupraten auftreten, wird diese Verbindungsklasse mit in die Übersicht einbezogen. Bei einigen dieser Stoffe kommt es zu Abweichungen von der ausschließlich ebenen Koordination von Cu^{2+} , weil Halogen die planare Metall-Sauerstoff-Koordination teilweise oktaedrisch ergänzt. Es werden jedoch nur solche Halogenooxocuprate aufgeführt, bei denen das Kupfer in den Grundflächen der verzerrten Oktaeder quasi-planar von Sauerstoff umgeben ist.

In diesem Aufsatz werden die Oxometallate ohne Berücksichtigung der historischen Entwicklung in zwei Gruppen eingeteilt:

Eben koordinierte Oxometallate mit ein- und zweidimensionaler Verknüpfung quadratisch-planarer Polyeder und eben koordinierte Oxometallate mit dreidimensionaler Verknüpfung quadratisch-planarer Polyeder.

Für die zweidimensionale Polyederverknüpfung lassen sich zusätzliche charakteristische Unterteilungen aufgrund der Verknüpfungen über Ecken und Kanten vornehmen, während der weitaus kompliziertere dreidimensionale Verband noch in einem Block dargestellt werden muß. Sämtliche Verbindungen gehören zur Klasse der Feststoffe, d. h. ihr charakteristischer Aufbau ist an den festen Zustand gebunden und kann nur bei der Betrachtung des Kristallverbandes erkannt werden. In den ausgewählten Abbildungen werden zur besseren Übersicht die wesentlichen Strukturprinzipien hervorgehoben.

[*] Prof. Dr. Hk. Müller-Buschbaum
Institut für anorganische Chemie der Universität
Olshausenstraße 40/60, D-2300 Kiel

[**] Werden zwei Ecken eines regulären Oktaeders ständig weiter voneinander entfernt, oder wird ein Tetraeder gestaucht, gehen beide klassischen Koordinationspolyeder in die planare Konfiguration über. Da diese Übergänge fließend sind und die planare Umgebung einen Grenzfall von Oktaeder und Tetraeder bildet, ist die Bezeichnung „quadratisch-planares Polyeder“ gerechtfertigt.

2. Eben koordinierte Oxometallate mit ein- und zweidimensionaler Verknüpfung quadratisch-planarer Koordinationspolyeder

2.1. Isoliert auftretende quadratisch-planare Polyeder

Eine Übersicht über isolierte, einfach gebaute, planare Polyeder gibt Abbildung 1. Für die Formulierung der chemischen Zusammensetzung anionischer Baugruppen wird einheitlich als Beispiel Cu^{2+} herangezogen, da Oxocuprate bisher die meisten Bautypen repräsentieren. Auf die Nachbarschaftsverhältnisse im Kristallverband wird in dieser Darstellung bewußt nicht eingegangen. Wie Abbildung 1 zeigt, gibt es für die Baugruppen $[\text{M}_x\text{O}_y]$ mit $x_{\text{max}} = 3$ bereits sieben mögliche zweidimensionale isolierte Koordinationspolyeder mit ausschließlicher Ecken- oder Kantenverknüpfung. Von diesen sieben Möglichkeiten sind bisher in Oxoverbindungen nur zwei beobachtet worden: Die isolierte quadratisch-planare Baugruppe (Abb. 1a) $[\text{CuO}_4]^{6-}$, die in den Verbindungen Bi_2CuO_4 ^[1-3] und Bi_2PdO_4 ^[3,4] gefunden wurde, und das kantenverknüpfte Doppelquadrat (Abb. 1e) $[\text{Au}_2\text{O}_6]^{6-}$, das in den von Hoppe et al. beschriebenen Verbindungen Li_3AuO_3 ^[5] und $\text{Na}_6\text{Au}_2\text{O}_6$ ^[6] enthalten ist.

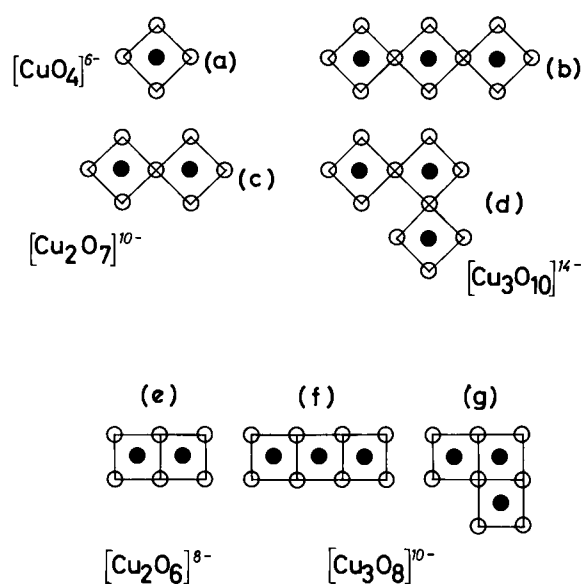


Abb. 1. Modellvorstellungen über eindimensionale Verknüpfungen quadratisch-planarer Polyeder. (a) bis (d) Eckenverknüpfung und (e) bis (g) Kantenverknüpfung (formuliert für Cu^{2+}).

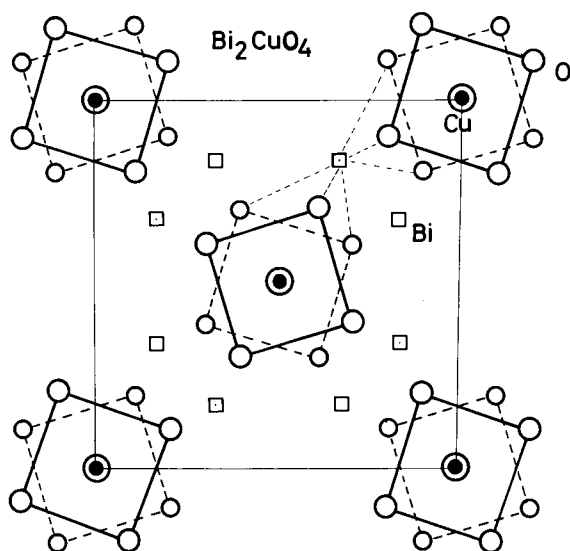


Abb. 2. Charakteristische Anordnung quadratisch-planarer CuO_4 -Polyeder in Bi_2CuO_4 ; projektive Darstellung der Atomverteilung längs $[001]$ [2].

Abbildung 2 zeigt für Bi_2CuO_4 , daß bei tetragonalem Aufbau längs der z-Achse isolierte quadratisch-planare Baugruppen mit einer Verdrehung um 45° auf Lücke gestapelt sind. Dieser Aufbau erinnert an die praktisch gleiche Ligan­denanordnung in Komplexverbindungen wie $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Bi^{3+} dient formal nur als verknüpfendes Element. Bi_2PdO_4 ^[3, 4] zeigt trotz orthorhombischer Symmetrie nur geringfügige Abweichungen gegenüber Bi_2CuO_4 , auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Für beide Verbindungen gilt jedoch, daß sie als Oxocuprat bzw. Oxopalladat und nicht als Oxobismutate im Sinne der Schreibweise CuBi_2O_4 bzw. PdBi_2O_4 aufzufassen sind. Zu dieser Ansicht führten die Erfahrungen an Erdalkalimetall­oxocupraten, die erkennen lassen, daß Cu^{2+} immer dann quadratisch-planar koordiniert ist, wenn es selbst als Bestandteil einer anionischen Baugruppe fungiert^[7].

Repräsentativ für isoliert auftretende Doppelquadrate ist Li_3AuO_3 ^[5], dessen typischer Aufbau in Abbildung 3 wiedergegeben ist. Die hervorgehobenen $[\text{Au}_2\text{O}_6]^{6-}$ -Baugruppen, die

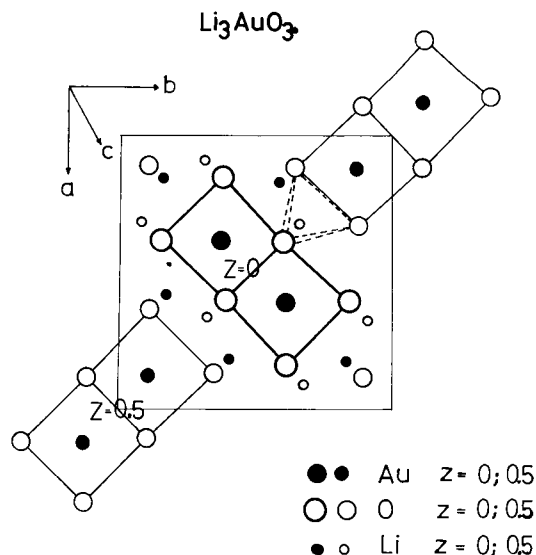


Abb. 3. Anordnung der $[\text{Au}_2\text{O}_6]^{6-}$ -Baugruppen in Li_3AuO_3 ; projektive Darstellung der Atomanordnung längs $[001]$ [5].

unmittelbar mit den Baugruppen des dimeren Goldchlorids, Au_2Cl_6 , verglichen werden können, sind auch hier in einer Achsrichtung gestapelt und werden untereinander nur durch tetraedrisch koordinierte Li^+ -Ionen verknüpft. Mit Li_3AuO_3 isotyp sind die Verbindungen $\text{Na}_6\text{Au}_2\text{O}_6$ ^[6] und Li_3CuO_3 ^[8].

Obwohl eine offensichtliche Analogie im Aufbau der Feststoffverbindungen Bi_2CuO_4 , Bi_2PdO_4 , Li_3AuO_3 , Li_3CuO_3 und $\text{Na}_6\text{Au}_2\text{O}_6$ mit bekannten Komplex- oder Molekülstrukturen besteht, läßt sich hieraus nicht ableiten, unter welchen Voraussetzungen weitere Verbindungen mit den noch fehlenden Polyedergruppierungen von Abbildung 1 dargestellt werden können.

2.2. Unendliche Verknüpfungen quadratisch-planarer Koordinationspolyeder mit ausschließlicher Kantenverknüpfung

2.2.1. Eindimensional unendliche Ketten

Wählt man für diesen Fall der Polyederverknüpfung wieder eine Beschränkung der charakteristischen Baugruppengröße auf $[\text{M}_x\text{O}_y]$ mit $x_{\text{max}} = 3$, so ergeben sich die Polyedergruppierungen der Abbildung 4. Diese beginnen mit einer gestreckten isolierten Kette (Abb. 4a) und enden mit zwei flächenförmigen Anordnungen der Baugruppe $[\text{Cu}_3\text{O}_4]^{2-}$ (Abb. 4e und 4f). Für die in Abbildung 4a gezeigte isolierte gestreckte Kette gibt es eine Reihe interessanter Beispiele:

Zuerst seien hier Li_2CuO_2 und die damit isotypen Verbindungen Li_2PdO_2 , Na_2PtO_2 , Li_2NiO_2 und Li_5AuO_4 aufgeführt. Li_2CuO_2 wurde von Scholder^[9] erstmals erwähnt und von Klemm, Wehrmeyer und Bade^[10] rein dargestellt. den Os^[11] entwarf das erste Modell, welches den Aufbau beschreibt. Hoppe und Rieck^[12] konnten die in Abbildung 5 wiedergegebene Struktur endgültig bestimmen. Diese Untersuchung ergab insbesondere für Li^+ deutlich andere Parameter und zeigte, daß die in Abbildung 5 hervorgehobene Kombination von parallel angeordneten gestreckten Ketten mit tetraedrischer

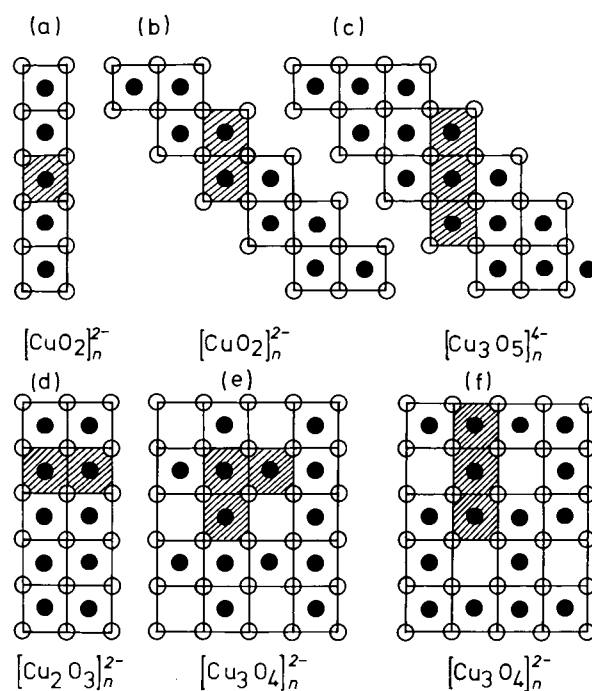


Abb. 4. Modellvorstellungen über zweidimensionale Kantenverknüpfung quadratisch-planarer Polyeder (formuliert für Cu^{2+}).

Querverknüpfung durch Li^+ ein Kompromiß ist, der zur Streckung der quadratischen Polyeder in Kettenrichtung sowie zur Verzerrung der tetraedrischen Koordination von O^{2-} um Li^+ führt.

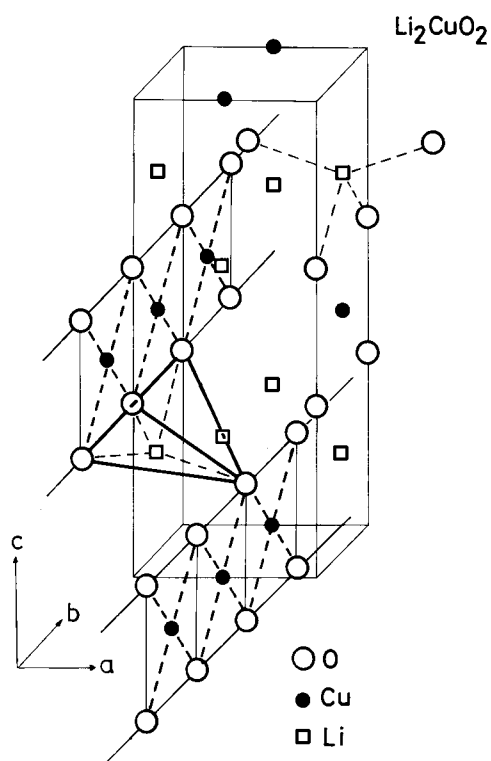


Abb. 5. Perspektivische Darstellung der Anordnung gestreckter Ketten in Li_2CuO_2 . Die tetraedrische Koordination für Li^+ ist angedeutet [12].

Mit Li_2CuO_2 unmittelbar vergleichbar ist Li_2NiO_2 ^[13] und die erstmals von Scheer^[14] dargestellte und durch Dubey, Gard, Glasser und West^[15] in Unkenntnis der schon bekannten Kristallstruktur erneut röntgenographisch untersuchte Verbindung Li_2PdO_2 . Sie hat ebenfalls die bei Li_2CuO_2 beschrie-

benen Strukturmerkmale. Bemerkenswert ist aber die von Urland und Hoppe^[16] beobachtete Isotypie von Na_2PtO_2 mit Li_2CuO_2 . Na^+ besitzt trotz einer relativ großen Abmessung noch eine tetraedrische Sauerstoffkoordination; allerdings nimmt die Verzerrung dieser Tetraeder und zugleich die Streckung der quadratisch-planaren Polyeder um Pt^{2+} große Werte an, so daß die im Idealfall rechtwinkligen Bindungen $\text{O}-\text{Pt}-\text{O}$ und $\text{Pt}-\text{O}-\text{Pt}$ auf 81 bzw. 99° verzerrt werden. Schließlich gehört zum Li_2CuO_2 -Bautyp eine Verbindung der Formel Li_5AuO_4 ^[5], deren Besonderheit darin besteht, daß ein Teil von Li^+ mit Au^{3+} gemeinsam die Metallpositionen der gestreckten Ketten (vgl. Abb. 5) statistisch besetzt. Die Bruttoformel Li_5AuO_4 ist entsprechend zu ändern in $\text{Li}_4(\text{Li}_{0.5}\text{Au}_{0.5})_2\text{O}_4$ oder $\text{Li}_2(\text{Li}_{0.5}\text{Au}_{0.5})\text{O}_2$, womit auch von der Stöchiometrie her die gleiche Polyederanordnung wie in Li_2CuO_2 verständlich wird.

Mit den aufgeführten Beispielen ist jedoch die Kristallchemie gestreckter Ketten aus quadratisch-planaren Polyedern nicht erschöpft. Abbildung 6 zeigt im Vergleich zu Li_2CuO_2 , daß KCuO_2 , RbCuO_2 und CsCuO_2 ^[10, 17, 18] sowie RbAuO_2 ^[5] und wahrscheinlich auch CsAuO_2 ^[5] ebenfalls parallel verlaufende gestreckte Ketten bilden, die jedoch in ihrer Längsrichtung nicht um eine halbe Polyederlänge versetzt sind. Durch diesen feinen Unterschied entstehen die in Abbildung 6 hervorgehobenen trigonal-prismatischen Lücken für K^+ (bzw. Rb^+ , Cs^+), die die gestreckten Ketten miteinander verbinden. Die Aufklärung der Kristallstruktur durch Hoppe und Wasel-Nielen^[5] lieferte den Beweis für die von Klemm^[10, 17] aus magnetischen Messungen vorhergesagte planare Koordination für Cu^{3+} . In Abbildung 7b ist ergänzend zu den in Abbildung 6 aufgeführten Anordnungen dargestellt, daß bereits die durch die kristallographische Identitätsperiode (d. h. ohne Translation) erzeugten parallelen Ketten im einfachsten Fall würfelförmige Polyeder für große Metall-Ionen bilden können. Diese räumliche Anordnung parallel verlaufender gestreckter Polyederketten wurde an KAuO_2 ^[5] beobachtet. Werden die rechtwinklig und parallel zueinander angeordneten $[\text{AuO}_2]_n$ -Ketten triklin verzerrt, so resultiert die an NaCuO_2 ^[10, 19] beob-

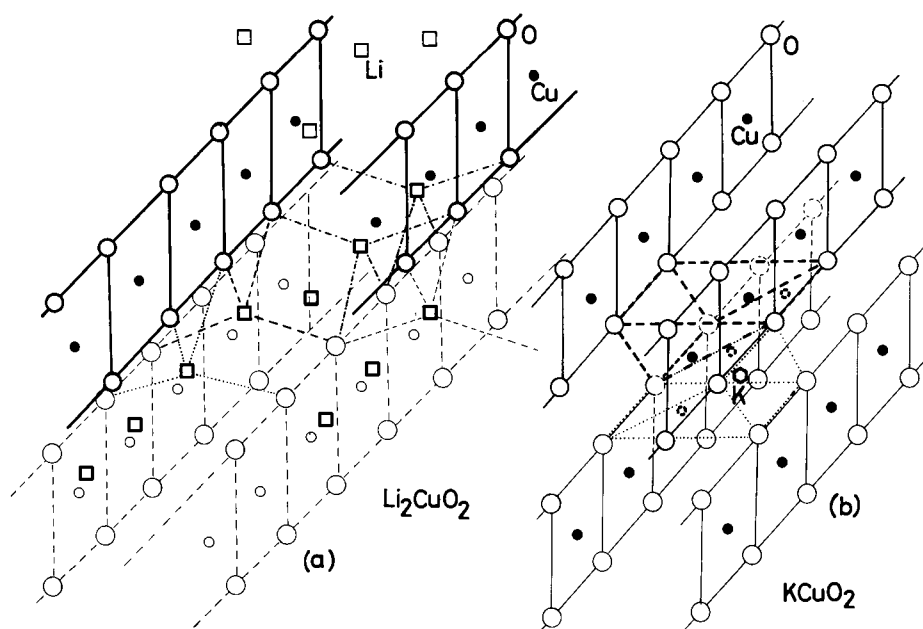
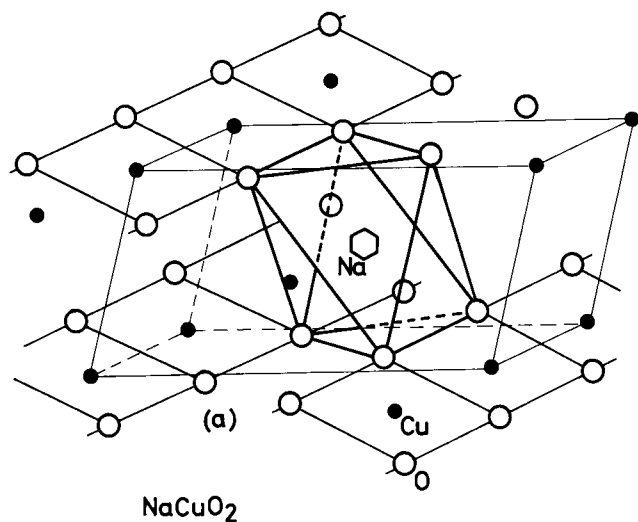


Abb. 6. Perspektivische Darstellung gestreckter kantenverknüpfter Ketten in Li_2CuO_2 (a) mit tetraedrischer und in KCuO_2 (b) mit trigonal-prismatischer Quervernetzung [12, 18].

achtete Quervernetzung durch Oktaeder (Abb. 7a). Die Untersuchung der Kristallstruktur von K_2PdO_2 ^[20, 21] zeigt ergänzend zu den in Abbildung 6 und 7 wiedergegebenen Befunden, daß bei parallel verlaufenden Ketten (vgl. Abb. 22) und trotz der gleichen Translation der Ketten wie in Li_2CuO_2 (vgl. Abb. 5) nicht nur Tetraederlücken, sondern auch prismatische Lücken für die verbindenden Alkalimetall-Ionen geschaffen werden.



identischen Positionen, b) mit zweidimensionaler und c) mit dreidimensionaler Translation sämtliche einfach gebauten Koordinationspolyeder (Tetraeder, Oktaeder, trigonales Prisma und Würfel) zur Kettenquervernetzung bilden können.

Nach der isolierten gestreckten Kette ist die Zickzack-Kette aus kantenverknüpften quadratisch-planaren Polyedern (Abb. 4b) zu besprechen. Seit einigen Jahren sind zwei isotype Verbindungen, $\text{SrCu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ ^[22] und SrCuO_2 ^[23], bekannt,

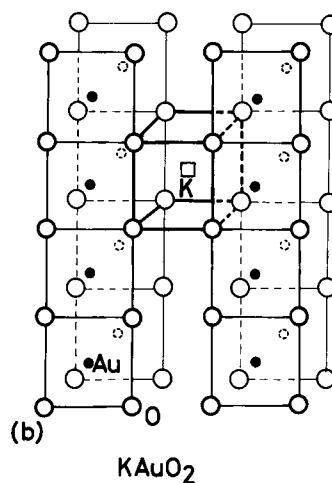


Abb. 7. Perspektivische Darstellung gestreckter kantenverknüpfter Ketten in NaCuO_2 (a) mit oktaedrischer und in KAuO_2 (b) mit würfelförmiger Quervernetzung [5, 19].

Die in Abbildung 6 und 7 dargestellten Bauprinzipien ergeben für isolierte Ketten aus kantenverknüpften planaren Baugruppen bereits ein recht vollständiges Bild. Es ist festzustellen, daß parallel angeordnete gestreckte Ketten aus quadratisch-planaren Polyedern a) bei Anordnung in kristallographisch

die die isolierten Zickzack-Ketten enthalten. Abbildung 8 ist zu entnehmen, daß je zwei Reihen über Längskanten verknüpfter trigonaler Prismen (schraffierte Dreiecke) von O^{2-} um Sr^{2+} im festen Kristallverband zur isolierten Zickzack-Kette führen. Lange Zeit galt die totale Substitution von Cu^{2+} in SrCuO_2 gegen Ni^{2+} als nicht möglich, bis es vor kurzem durch Hochdruck-Hochtemperaturtechnik (CO_2 -Laser, O_2 -Autoklav) gelang^[24], auch SrNiO_2 -Einkristalle zu präparieren, deren Aufbau die Struktur von SrCuO_2 erneut bestätigt.

2.2.2. Zweidimensionale flächenförmige Vernetzung

Die kantenverknüpften Muster nach Abbildung 4c und 4d sind derzeit hypothetischer Natur, was bis vor kurzem auch für die flächenförmige Vernetzung der Baugruppe $[\text{Cu}_3\text{O}_4]_n^{4-}$ (Abb. 4e und 4f) galt. Kürzlich gelang die Darstellung und Kristallstrukturbestimmung des Chlorooxocuprats $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$ ^[25] und der damit isotypen Verbindungen $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$ ^[26], $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Br}_2$ ^[27, 28] und $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Br}_2$ ^[29]. Dabei wurde überraschend das bereits von Teske^[31] formulierte Baumuster nach Abbildung 4e aufgefunden. Cu^{2+} ist in diesen Halogenooxocupraten nur zur Hälfte quadratisch-planar koordiniert. Die andere Hälfte noch vorhandener quadratischer Cu/O-Polyeder wird durch Halogen zu stark gestreckten Oktaedern ergänzt. Es muß jedoch beachtet werden, daß der gesamte Sauerstoff in den vier aufgeführten Verbindungen $\text{M}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{X}_2$ zur Koordinationssphäre von Cu^{2+} gehört, was dazu berechtigt (vgl. Abb. 9), diese Verbindungen den kantenverknüpften zweidimensional eben koordinierten Oxoverbindungen zuzuordnen. Der perspektivischen Darstellung

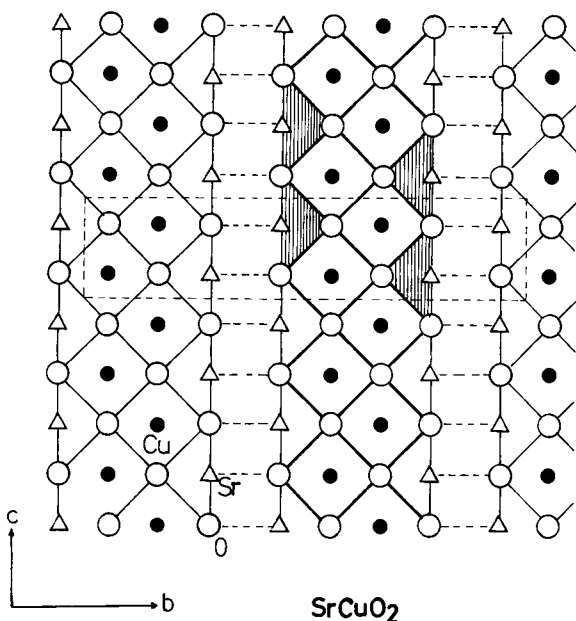


Abb. 8. Projektive Atomverteilung längs $[001]$ für SrCuO_2 . Die schraffierten Flächen sind die Aufsicht auf die Dreiecksflächen trigonaler Prismen. Eine der isolierten quadratisch-planaren Zickzack-Ketten ist hervorgehoben [22].

in Abbildung 9 ist zu entnehmen, daß Ba^{2+} je von vier O^{2-} -Ionen eines nicht von Cu besetzten Quadrats des $[\text{Cu}_3\text{O}_4]_n^{2-}$ -Baumusters und vier Halogenid-Ionen in Form eines quadratischen Antiprismas koordiniert wird. Dieser Halogen-Barium-Konfiguration ist es zuzuschreiben, daß von den beiden möglichen Verknüpfungen für eine $[\text{Cu}_3\text{O}_4]_n^{2-}$ -Gruppe (Abb. 4e

oktaedrisch ergänzter Polyeder überlagert ist, die exakt derjenigen in $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ^[32, 33], $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ^[30, 33], $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ ^[34] und $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ ^[30] entspricht. Da diese Stoffe ihrerseits praktisch dem K_2NiF_4 -Typ angehören, besteht auch eine partielle Verwandtschaft zwischen den Verbindungen $\text{M}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{X}_2$ mit dem K_2NiF_4 -Typ.

$\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$

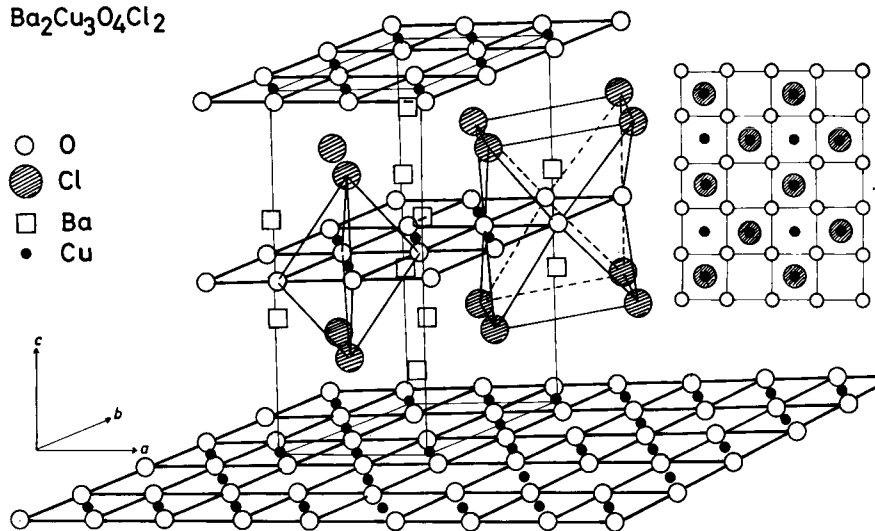


Abb. 9. Perspektivische Darstellung der Atomverteilung von $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$. Das planare zweidimensionale Baumuster, ein durch Cl^- zu einem Oktaeder ergänztes planares Polyeder und die Koordination für Ba^{2+} sind hervorgehoben. Rechts ist das Schema der alternierenden Abfolge Quadrat–Oktaeder projektiv wiedergegeben [25].

und 4f) nur Vernetzungsschema 4e realisierbar ist^[27]. Das Prinzip der alternierenden Ergänzung quadratisch-planarer Cu/O-Polyeder durch Halogenid-Ionen zu gestreckten Oktaedern ist in Abbildung 9 als Projektion auf die a/b-Ebene separat aufgeführt. Man erkennt, daß dem geordneten Muster aus quadratisch-planaren Baugruppen eine bestimmte Abfolge

Abbildung 10 zeigt die den Bautypen $\text{M}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ und $\text{M}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{X}_2$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) eigene starke Streckung von Oktaederspitze und -fuß bei fast konstanter quadratisch-planarer Cu/O-Koordination. Aus der kristallstrukturellen Anordnung zwischen den Metall-Ionen (M–M) einerseits und den experimentell bestimmten Abständen

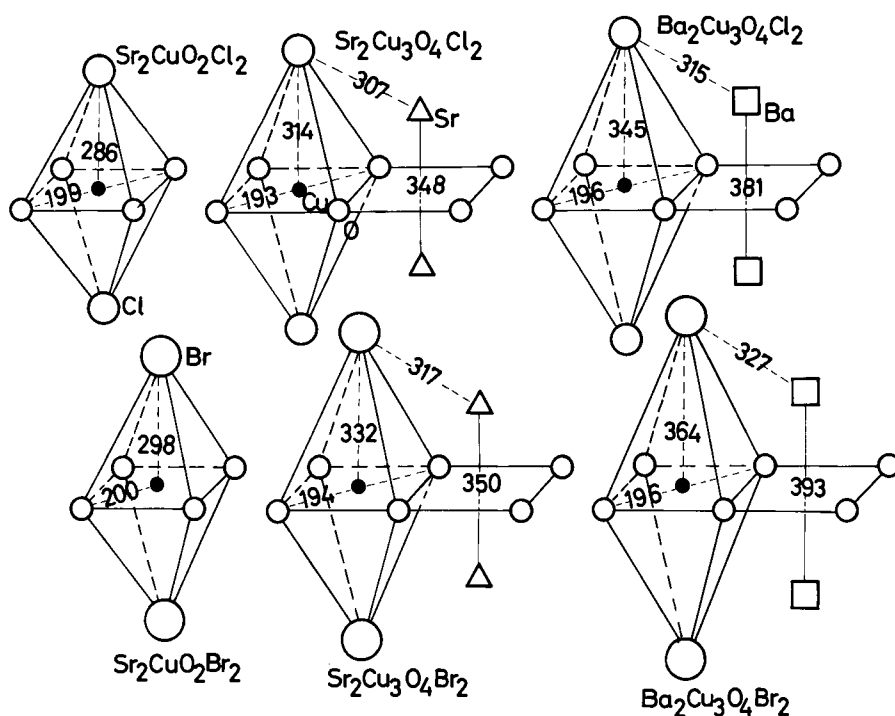


Abb. 10. Oktaedrisch durch Halogen ergänzte Koordinationspolyeder in den Verbindungen $\text{M}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ und $\text{M}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{X}_2$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}, (\text{Ca})$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Die Abstände sind in pm-Einheiten angegeben [25–30, 32, 33].

d(Sr—Cl(Br)) und d(Ba—Cl(Br)) (vgl. Abb. 10) andererseits läßt sich ableiten, daß in den Verbindungen $M_2Cu_3O_4X_2$ die große tetragonale Verzerrung der $[CuO_4X_2]$ -Oktaeder keinesfalls allein durch Jahn-Teller-Effekte erklärt werden kann. Maßgeblichen Einfluß besitzen vielmehr die für die Kristallstruktur typischen Abstandsverhältnisse, was in Abschnitt 2.3.2 auch noch für die Verbindungen $M_2CuO_2X_2$ erläutert werden soll.

2.3. Unendliche Verknüpfungen quadratisch-planarer Polyeder mit ausschließlicher Eckenverknüpfung

2.3.1. Eindimensional unendliche Ketten

In Abbildung 11 sind Beispiele für die Eckenverknüpfung quadratisch-planarer Baugruppen dargestellt. Für dieses Verknüppungsprinzip ist der einfachste Fall die isolierte eindimensional unendliche Kette (Abb. 11 a), die in den Verbindungen Sr_2CuO_3 ^[35], Ca_2CuO_3 ^[36] und Sr_2PdO_3 ^[37] vorliegt. Diese bisher auf eine Kristallstruktur beschränkt gebliebene seltene Form einer gestreckten Anordnung isolierter planarer Polyeder wird bei den aufgeführten Verbindungen durch ein Sr/O- oder Ca/O-Gerüst erzeugt. Abbildung 12 zeigt in projektiver und perspektivischer Darstellung, daß trigonale Prismen, über sämtliche Längskanten miteinander verknüpft, zwischen den dreieckigen Prismendeckflächen die isolierten eckenverknüpften $[CuO_3]_n^{4-}$ -Ketten aufspannen. In Sr_2CuO_3 ^[35] ist jedes Cu/O-Polyeder exakt quadratisch und planar, in Ca_2CuO_3 ^[36] infolge unterschiedlicher Abstände $d(Cu—O)=189\text{ pm}$ ($2\times$) und 196 pm ($2\times$) nur noch planar gebaut. Durch eine Einkri-

stall-Röntgen-Untersuchung an Sr_2PdO_3 ^[38] konnte schließlich gezeigt werden, daß durch Symmetrierniedrigung auch die zentrale Lage von Pd^{2+} im planaren Polyeder verloren gehen kann.

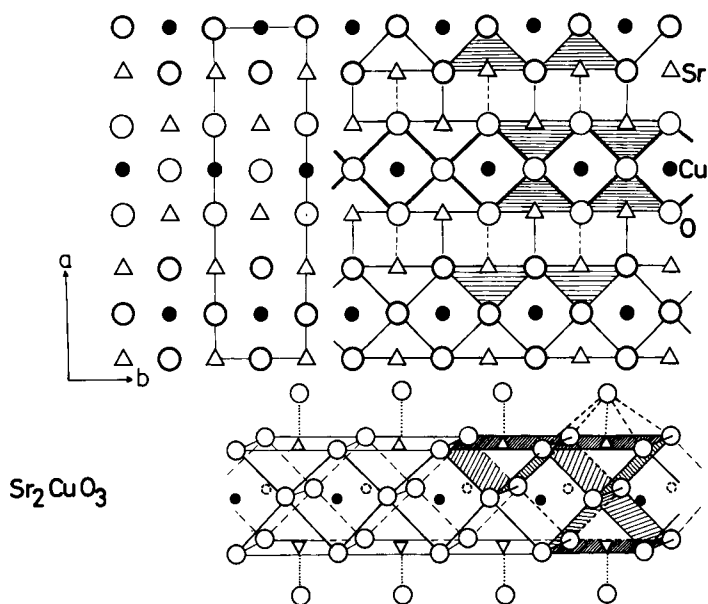


Abb. 12. Projektive und perspektivische Darstellung der Polyederanordnung in Sr_2CuO_3 . Schraffierte Flächen charakterisieren trigonale Prismen um Sr^{2+} , die isolierte, gestreckte, eckenverknüpfte Kette aus planaren $[CuO_3]_n^{4-}$ -Polyedern ist hervorgehoben [35, 36].

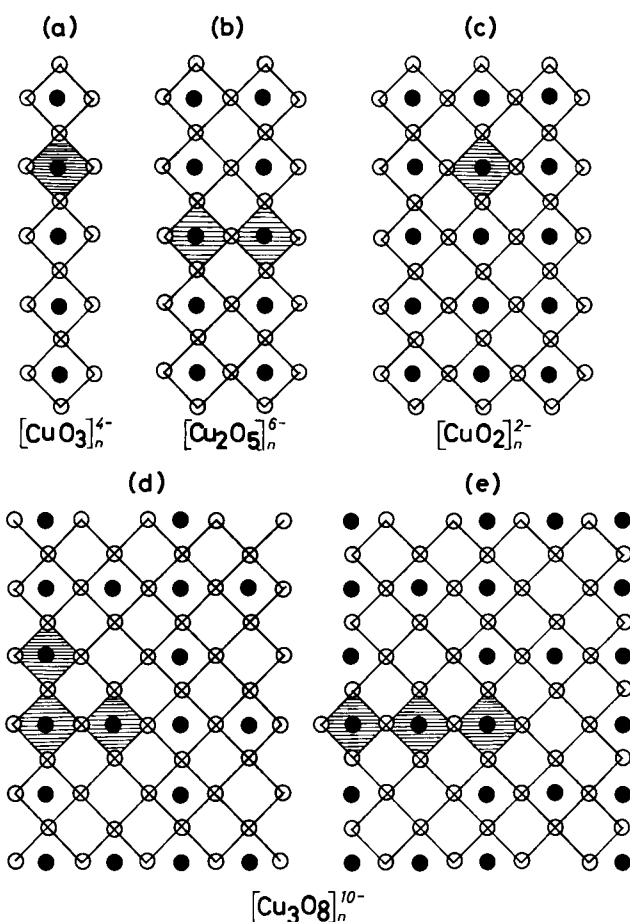


Abb. 11. Modellvorstellungen über die zweidimensionale Eckenverknüpfung quadratisch-planarer Polyeder (formuliert für Cu^{2+}).

2.3.2. Zweidimensionale flächenförmige Vernetzung

Das flächenförmige Baumuster von Abbildung 11 c ist erst kürzlich gefunden worden, obwohl Verbindungen mit diesem Polyedernetzwerk längst in hinreichender Zahl bekannt waren. So wurde irrtümlich allen Verbindungen der chemischen Zusammensetzung SE_2CuO_4 ($SE=Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}$) anhand von Röntgen-Pulverdaten der K_2NiF_4 -Typ zugeschrieben^[39–42], bis Müller-Buschbaum und Wollschläger^[43] an Nd_2CuO_4 -Einkristallen nachwiesen, daß Cu^{2+} nicht wie im K_2NiF_4 -Typ oktaedrisch, sondern quadratisch-planar koordiniert ist. Dieser überraschende Befund wurde später röntgenographisch durch Untersuchung der Einkristalle von Sm_2CuO_4 ^[44], Gd_2CuO_4 ^[45] und Eu_2CuO_4 ^[46] bestätigt, womit auch diesen Verbindungen eine oktaedrische Koordination für Cu^{2+} (K_2NiF_4 -Typ) abgesprochen werden muß.

Abbildung 13 zeigt den charakteristischen Aufbau von Nd_2CuO_4 . Ein Vergleich mit dem früher angenommenen K_2NiF_4 -Typ ergibt^[43], daß nur eine Sauerstoffposition in dieser Kristallstruktur verändert ist, wodurch Cu^{2+} von O^{2-} nur noch quadratisch-planar koordiniert wird. Für das große Kation (hier Nd^{3+}) ändert sich die trigonal-prismatische in eine würfelförmige Umgebung. Vier der acht Nachbarn von Nd^{3+} gehören nicht zur Koordinationssphäre von Cu^{2+} ; dies erklärt, weshalb eine stöchiometrische Zusammensetzung wie Nd_2CuO_4 dennoch $[CuO_2]^{2-}$ -Gruppen enthalten kann. Nd_2CuO_4 war das erste Oxometallat, in dem beobachtet wurde, daß quadratisch-planare, anionische Baugruppen $[CuO_2]^{2-}$ nicht von Ionen, sondern von kationischen Baugruppen, $[Nd_2O_2]^{2+}$, vernetzt werden. Abbildung 13 zeigt zusätzlich, daß die Absage an den K_2NiF_4 -Typ nicht für alle Seltenerdmetalloxocuprate gilt. So ist La_2CuO_4 ^[45] die

einzigste Verbindung dieser Serie, die nicht planar, sondern oktaedrisch koordiniertes Cu^{2+} aufweist. Diese Verbindung ist also kein Oxometallat mit ebenen Baugruppen, muß aber hier erwähnt werden, da sie bisher die einzige ist, die Cu^{2+} zweifellos trotz oktaedrischer Koordination in anionischen

Im Zusammenhang mit der Betrachtung von Oxocupraten, die dem Kristallbau des Nd_2CuO_4 -Typs einerseits und dem K_2NiF_4 -Typ andererseits angehören, müssen die Verbindungen $\text{M}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) diskutiert werden. Sieht man von der orthorhombischen Verzerrung der Kristall-

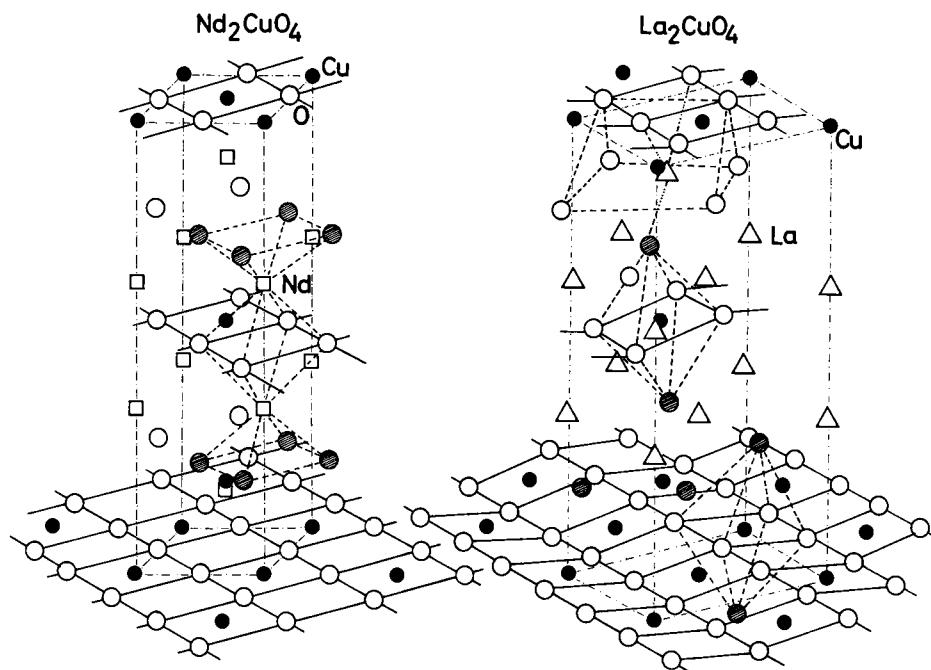


Abb. 13. Perspektivische Darstellung der zweidimensionalen Verknüpfung planarer Cu/O-Polyeder in Nd_2CuO_4 und die davon abweichende oktaedrische Koordination von Cu^{2+} in La_2CuO_4 [43, 45].

Baugruppen enthält. Damit widerspricht der Aufbau von La_2CuO_4 der bereits in Abschnitt 2.1 formulierten These, daß Cu^{2+} als Bestandteil anionischer Baugruppen stets quadratisch-planar koordiniert wird. Obwohl es bisher bei dieser Ausnahme blieb, ist doch das Verständnis dafür, wann Cu^{2+} planar oder nicht planar in Oxometallaten koordiniert wird, beträchtlich gestört.

symmetrie und den damit zusammenhängenden, in Abbildung 13 erkennbaren Neigungen der Oktaedergrundflächen in La_2CuO_4 ab, so stimmt die Anordnung Oktaeder neben Prismen in La_2CuO_4 und in $\text{M}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ überein. Dies ermöglicht eine Diskussion der experimentell gefundenen großen tetragonalen Streckung der Cu/O-Oktaeder. Abbildung 14 zeigt für Verbindungen vom Typ $\text{M}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ und für La_2CuO_4 die

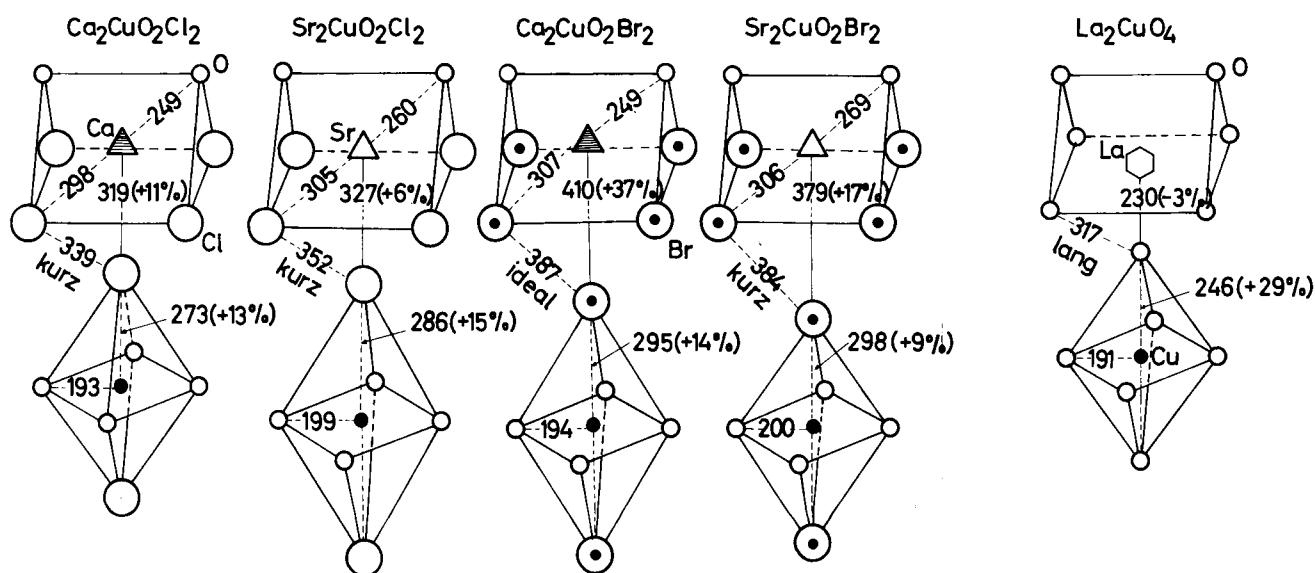


Abb. 14. Koordinationspolyeder um Cu^{2+} und Ca^{2+} sowie Sr^{2+} und deren Verknüpfung in Verbindungen vom Typ $\text{M}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Zum Vergleich ist die analoge Anordnung in La_2CuO_4 angeführt. Die Abstände sind in pm-Einheiten angegeben [30, 32, 34, 45].

Verknüpfung und Abstandsbeziehungen zwischen einem Oktaeder um Cu^{2+} und der prismatischen Koordination von Ca^{2+} , Sr^{2+} und La^{3+} . Man erkennt, daß die Abstände zwischen Cu^{2+} und Oktaederspitze oder -fuß bei den Halogenoxocupraten um etwa 14%, in La_2CuO_4 um 29% über dem Wert der Radiensumme der an der Bindung beteiligten Ionen liegen. Trotz der relativ kurzen Halogen-Halogen-Abstände (vgl. Abb. 14) sind in Verbindungen vom Typ $\text{M}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ auch die Bindungen $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ -Halogen zum Teil beträchtlich zu lang, so daß zweifellos eine Überlagerung struktureller Effekte die tetragonale Jahn-Teller-Verzerrung der CuO_4X_2 -Oktaeder verfälscht oder in Zweifel ziehen läßt. Erheblich verschieden hiervon sind die vergleichbaren Abstände in La_2CuO_4 . Abbildung 14 zeigt, daß trotz des in Richtung der Oktaederstreckung liegenden kurzen Abstandes $d(\text{La}^{3+}-\text{O}^{2-}) = 230 \text{ pm}$ Spitze und Fuß des CuO_6 -Oktaeders ungewöhnlich stark gestreckt sind, was eindeutig für einen Jahn-Teller-Effekt am Cu^{2+} -Ion spricht. Eine soeben abgeschlossene Untersuchung an La_2NiO_4 ^[34] bestätigt die hier formulierte Annahme. Da Ni^{2+} mit d^8 -Konfiguration keiner Jahn-Teller-Verzerrung unterliegt, ist die an La_2NiO_4 beobachtete Oktaederstreckung von etwa 18% ein kristallstrukturbedingter Effekt. Der darüber hinausgehende Anteil an Oktaederverzerrung in La_2CuO_4 muß als Jahn-Teller-wirksamer Anteil betrachtet werden.

Bei jedem neuen Strukturtyp der planar koordinierten Oxometallate stellt sich die Frage, auf welche bereits bekannten Bauprinzipien die Natur bei der Verbindungsbildung zurückgreift. Für Stoffe mit der Formel $\text{M}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$;

Spitze und Fuß des Oktaeders bildet, seitlich verlagert, erhält man um Cu^{2+} die planare Konfiguration nach Abbildung 11c, die für den Nd_2CuO_4 -Typ charakteristisch ist. Wird stattdessen wieder ausgehend vom K_2NiF_4 -Typ formal ein Sauerstoff-Ion innerhalb der a/a -Ebene entfernt, so verändert sich die oktaedrische Koordination ebenfalls in eine quadratisch-planare um Cu^{2+} , wie sie in Sr_2CuO_3 aufgefunden wurde. Das heißt, auch der Bautyp von Sr_2CuO_3 mit seiner charakteristischen gestreckten Kette (vgl. Abb. 11a) leitet sich in einfachster Weise vom K_2NiF_4 -Typ ab. Schließlich kann aus dem Sr_2CuO_3 -Typ durch Auswahl eines geeigneten Ausschnitts (Abb. 15, gestrichelte Linie in Sr_2CuO_3) auch der SrCuO_2 -Typ abgeleitet werden^[24]. Hierzu wird die gestrichelte Baueinheit von Abbildung 15 um 180° gedreht, auf eine identische gestellt und um $a/2$ verschoben. Es entsteht die isolierte, kantenverknüpfte Zickzack-Kette gemäß Abbildung 4b. Diese Beispiele zeigen, daß auch die Oxometallate mit planaren Koordinationspolyedern auf bekannte Strukturtypen mit dreidimensionaler Koordination zurückführbar sind.

2.4. Zweidimensional unendliche Verknüpfung quadratisch-planarer Polyeder mit gemischter Ecken- und Kantenverknüpfung

Abbildung 16 zeigt drei Entwürfe mit gemischter Ecken- und Kantenverknüpfung, von denen der erste, mit $[\text{Cu}_2\text{O}_3]^{2-}$ -Gruppen, in CaCu_2O_3 ^[47] und MgCu_2O_3 ^[48] beobachtet wurde. Diese Oxocuprate bilden ein zweidimensional unendliches

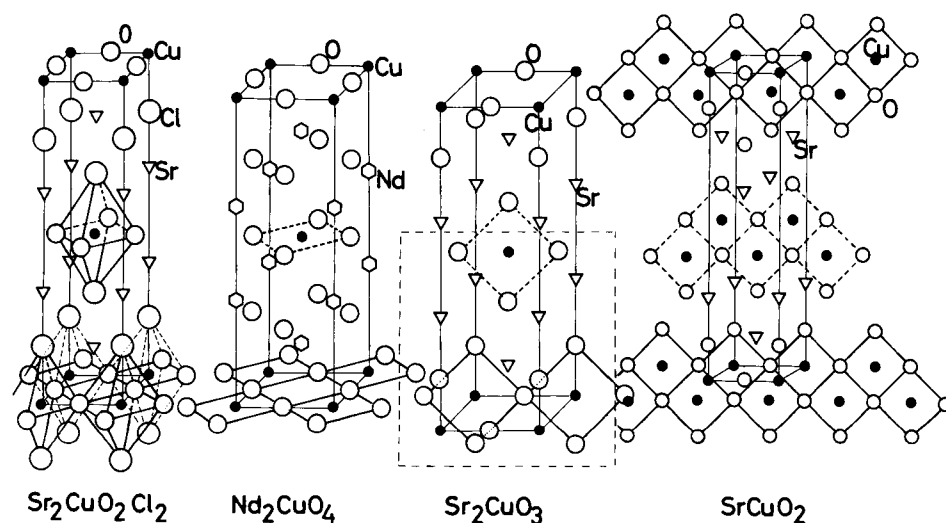


Abb. 15. Perspektivische Darstellung der Beziehungen des K_2NiF_4 -Bautyps (Beispiel $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$) zu Nd_2CuO_4 , Sr_2CuO_3 und SrCuO_2 [24, 32, 43].

$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und für La_2CuO_4 ist dies der K_2NiF_4 -Typ. Bei Verbindungen mit der allgemeinen Formel $\text{M}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (vgl. Abschnitt 2.2.2) konnte ebenfalls ein partieller Einfluß von K_2NiF_4 -Bauprinzipien festgestellt werden. Es soll nun gezeigt werden, daß auch die Strukturtypen von Nd_2CuO_4 , Sr_2CuO_3 und SrCuO_2 einfache Variationen des K_2NiF_4 -Typs sind. Zum besseren Verständnis muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden. Abbildung 15 faßt die Ergebnisse zusammen. Für Vergleichszwecke ist der verzerrte K_2NiF_4 -Typ von $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ dargestellt. Wird nun, wie bereits früher ausgeführt, jene Position, die in der c -Achse

Cu/O -Netzwerk (vgl. Abb. 17), welches in der a/b -Ebene (senkrechter Schnitt zu Abb. 17) bereits stark gewellt ist^[47]. Beide Verbindungen sind somit nicht nur Beispiele für das Baumuster nach Abb. 16, sondern sie stehen wegen der starken Wellung dieses $[\text{Cu}_2\text{O}_3]_n^{2-}$ -Netzwerkes an der Grenze zu den planar koordinierten Oxometallaten, die eine räumliche Anordnung der planaren Polyeder aufweisen. Da außerdem beide Verbindungen mit graduellen Unterschieden für Cu^{2+} Oktaederspitze und -fuß erkennen lassen, bilden sie gleichzeitig den Übergang zu den Oxocupraten mit nicht mehr eben koordiniertem Cu^{2+} . Abbildung 18 zeigt, daß in CaCu_2O_3 die $\text{Cu}-\text{O}$ -Ab-

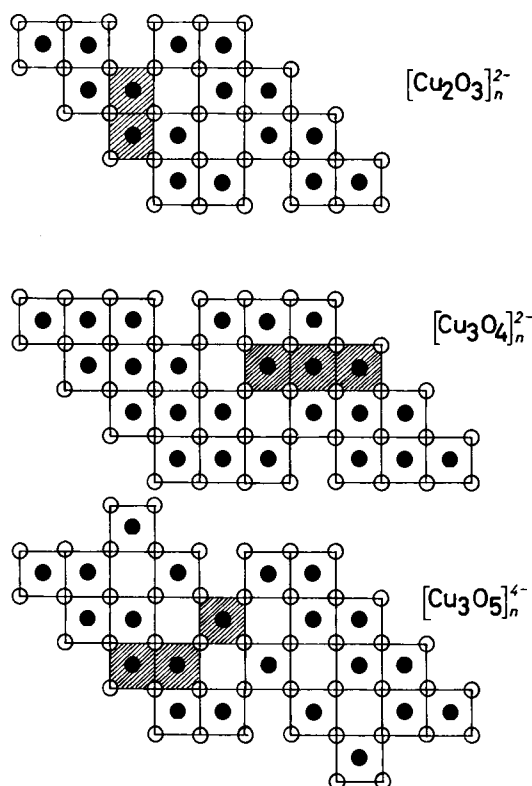


Abb. 16. Modellvorstellungen über zweidimensionale gemischte Ecken- und Kantenverknüpfung quadratisch-planarer Polyeder (formuliert für Cu^{2+}).

stände zwischen Oktaedergrundfläche und Oktaederspitze oder -fuß stark differieren, in MgCu_2O_3 jedoch sich einander angenähert haben, so daß die oktaedrische Koordination für

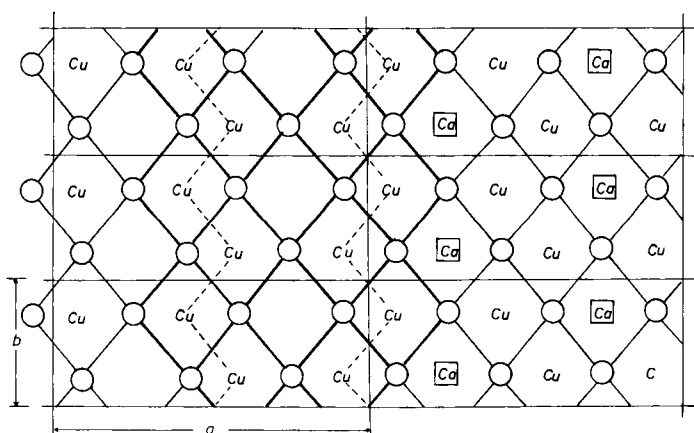


Abb. 17. Projektive Darstellung der flächenförmigen zweidimensional unendlichen Verknüpfung von Zickzack-Ketten aus quadratisch-planaren Polyedern in CaCu_2O_3 [47].

Cu^{2+} nicht zu übersehen ist. Dieser an beiden Verbindungen erkennbare harmonische Übergang von den nur planar zu den oktaedrisch koordinierten Cu^{2+} -Ionen ist ein schönes Beispiel für den Wechsel des Kupfers aus der Rolle eines Bestandteiles anionischer Baugruppen in die Funktion eines Cu^{2+} -Kations. Zwischen den Grenzzuständen 1) Cu^{2+} als Bestandteil anionischer Baugruppen und 2) Cu^{2+} als Kation liegt der indifferente Bereich der Mischoxide, zu denen MgCu_2O_3 fast hinzugerechnet werden darf. Dies stützt die

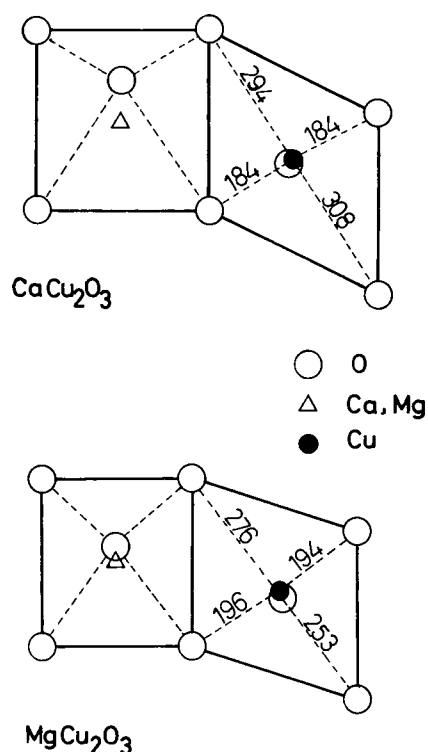


Abb. 18. Charakteristische Koordinationspolyeder um Cu^{2+} und Ca^{2+} bzw. Mg^{2+} in CaCu_2O_3 bzw. MgCu_2O_3 . Die Abstände sind in pm-Einheiten angegeben [48].

Ansicht von Zemann^[49], daß MgCu_2O_3 als eine NaCl-Variante aufgefaßt werden kann, in der die Hälfte aller Oktaeder verzerrt sind.

3. Oxometallate mit quadratisch-planaren Baugruppen in dreidimensionaler Verknüpfung

Eine vergleichbare Systematik wie bei den ein- und zweidimensional verknüpften quadratisch-planaren Baugruppen ist für den dreidimensionalen Fall zur Zeit nicht erkennbar. Daher soll diese Gruppe nach steigendem Vernetzungsgrad geordnet werden. Die Diskussion von Verbindungen mit isolierten, dreidimensional verknüpften Polyedern schließt dieses Kapitel ab.

Die Übergänge von den ein- und zweidimensional aufgebauten Gerüsten aus planaren Polyedern zur dreidimensionalen Verknüpfung sind nicht scharf, sondern fließend. Ähnlich wie CaCu_2O_3 ^[47], welches durch eine Wellung seines planaren $[\text{Cu}_2\text{O}_3]_n^{2-}$ -Gerüsts eine Andeutung der dritten Dimension erkennen läßt, besitzt auch das von Lander^[50, 51] aufgeklärte, aber umstrittene^[52–55] Oxonickolat BaNiO_2 gewinkelte $[\text{NiO}_2]_n^{2-}$ -Ketten. Eindeutig dreidimensional ist der Aufbau der quadratisch-planaren Polyeder in der kürzlich untersuchten Verbindung $\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$ ^[56]. Abbildung 19 demonstriert, wie eine gestreckte, kantenverknüpfte Kette, bis nahe an 90° gewinkelt, den Kristallverband durchzieht. In dieser Kette wird, fast vergleichbar mit $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$ ^[251], jedes zweite planare Polyeder einseitig durch Halogen ergänzt. Zur Diskussion der Cu—Cl-Abstände und des Aufbaus der in Abbildung 19 nicht ohne weiteres erkennbaren drei verschiedenen Koordinationspolyeder um Ba^{2+} , die offenbar notwendig sind, um

diese isolierten gewinkelten Ketten zu verknüpfen, sei auf die Literatur verwiesen^[56].

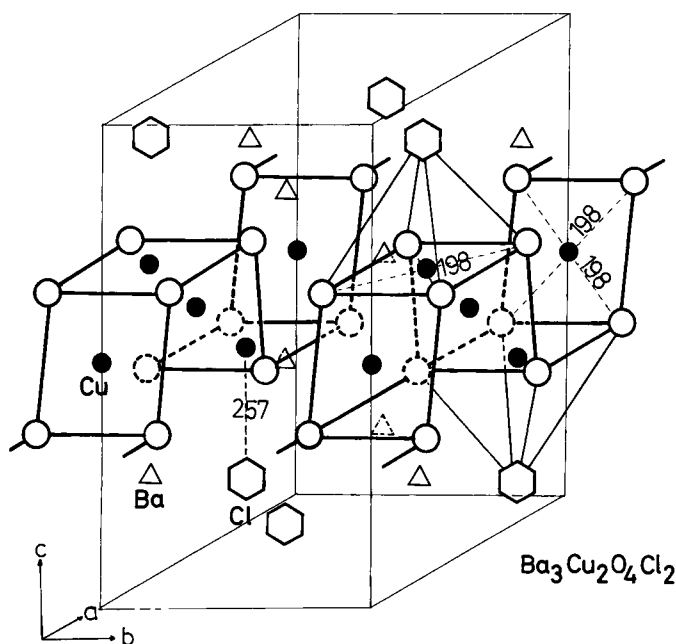


Abb. 19. Perspektivische Darstellung der gewinkelten kantenverknüpften Cu/O-Ketten in $\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$ [56].

Als Sonderfall, und daher in der Einleitung auch nicht aufgeführt, trägt eine $(2+2)$ -Koordination um Tl^{3+} in der Verbindung $\text{Sr}_4\text{Tl}_2\text{O}_7$ ^[57] zur dreidimensionalen Vernetzung planarer Polyeder bei. Obwohl die unterschiedlichen Abstände $d(\text{Tl}-\text{O})=208\text{ pm}$ ($2\times$) und 250 pm ($2\times$) früher eine Diskussion in Richtung einer stark verzerrten $(2+2)$ -Koordinationsart nahelegten, wie sie auch an Quecksilberverbindungen erkenn-

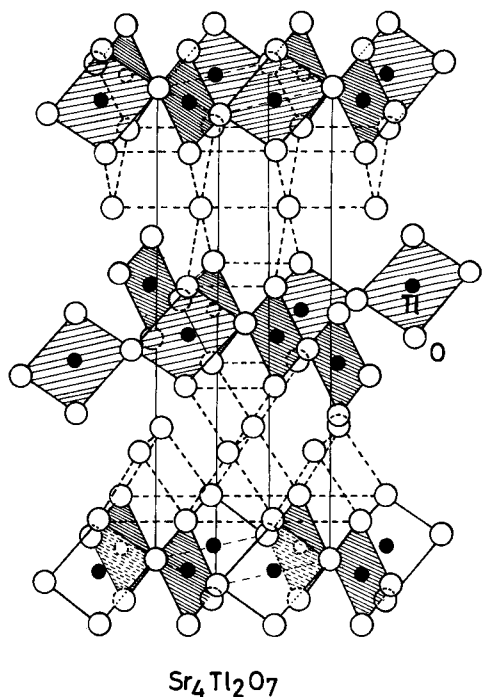


Abb. 20. Perspektivische Darstellung der quasi-quadratisch-planaren $(2+2)$ -Tl/O-Koordination in $\text{Sr}_4\text{Tl}_2\text{O}_7$. Die Positionen für Sr^{2+} wurden zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet; sie befinden sich in den gestrichelten trigonalen Prismen [57].

bar ist^[57], soll hier der planare Charakter dieser Tl/O-Polyeder zum Anlaß dienen, sie in die Betrachtungen eben koordinierter Ionen einzubeziehen. $\text{Sr}_4\text{Tl}_2\text{O}_7$ ist bisher das einzige Beispiel für die in Abbildung 20 dargestellte senkrechte Anordnung gestreckter, sich kreuzender eckenverknüpfter Ketten. Durch die Kreuzungspunkte entsteht eine quasi-ringförmige Vernetzung aufrecht stehender planarer Polyeder. Die „Ringe“ können aus um 90° gewinkelten $[\text{Tl}_2\text{O}_7]^{8-}$ -Baugruppen zusammengesetzt werden.

Eine interessante Art der dreidimensionalen Vernetzung quadratisch-planarer Polyeder fanden Hoppe und Wilhelm^[58] in der Verbindung $\text{Na}_2\text{Pd}_3\text{O}_4$. Abbildung 21 zeigt, daß in $\text{Na}_2\text{Pd}_3\text{O}_4$ gestreckte parallele Ketten, wie sie für KAuO_2 beschrieben wurden (vgl. Abschnitt 2.2.1), durch einzelne quadratische Polyeder um Pd^{2+} quervernetzt sind. Wir finden in dieser Verbindung ein Nebeneinander von gestreckten Ketten und quasi-isolierten Einzelpolyedern, die längs $[001]$ nicht, wie Abbildung 21 vermuten läßt, eindimensional unendlich

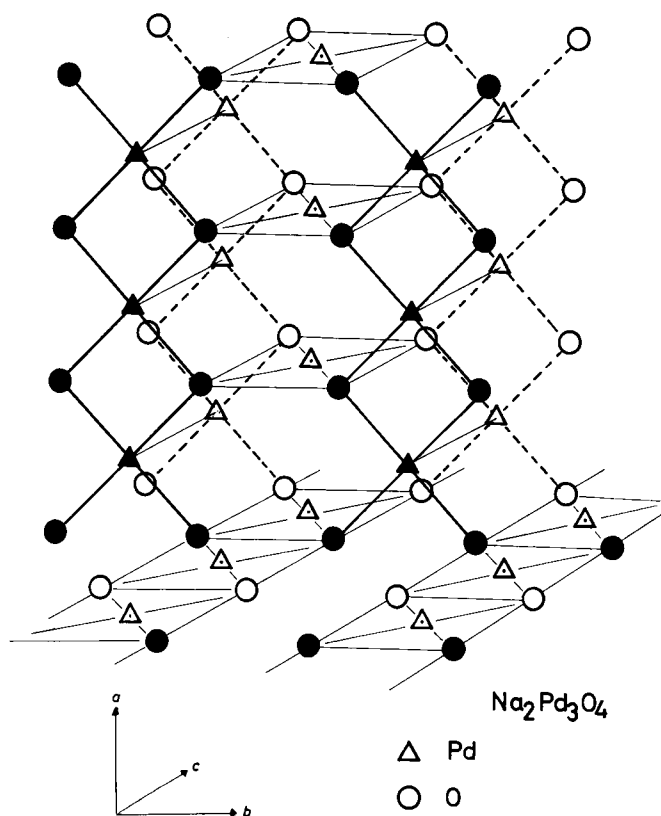


Abb. 21. Perspektivische Darstellung eines Teiles der Polyederverknüpfung in $\text{Na}_2\text{Pd}_3\text{O}_4$. Dargestellt ist die charakteristische Anordnung gestreckter kantenverknüpfter Ketten und ihre dreidimensionale Vernetzung durch isolierte quadratisch-planare Polyeder [58].

miteinander verknüpft sind. Bei dieser Betrachtungsweise gibt es eine bemerkenswerte Parallele zwischen der dreidimensionalen Vernetzung in $\text{Na}_2\text{Pd}_3\text{O}_4$ einerseits und KCuO_2 sowie K_2PdO_2 andererseits. Diesen drei Verbindungen ist eine Kombination gestreckter kantenverknüpfter Ketten mit trigonalen Prismen um das Alkalimetall-Ion gemeinsam. Abbildung 22 zeigt, in welcher Form trigonale Prismen parallele Ketten verknüpfen können. Wegen der quadratischen Baugruppen innerhalb der Ketten unterscheiden sich K_2PdO_2 und $\text{Na}_2\text{Pd}_3\text{O}_4$ von KCuO_2 nur durch die Kettenorientierung bei gleicher Prismenanordnung. Aus diesem Grunde läßt sich zum

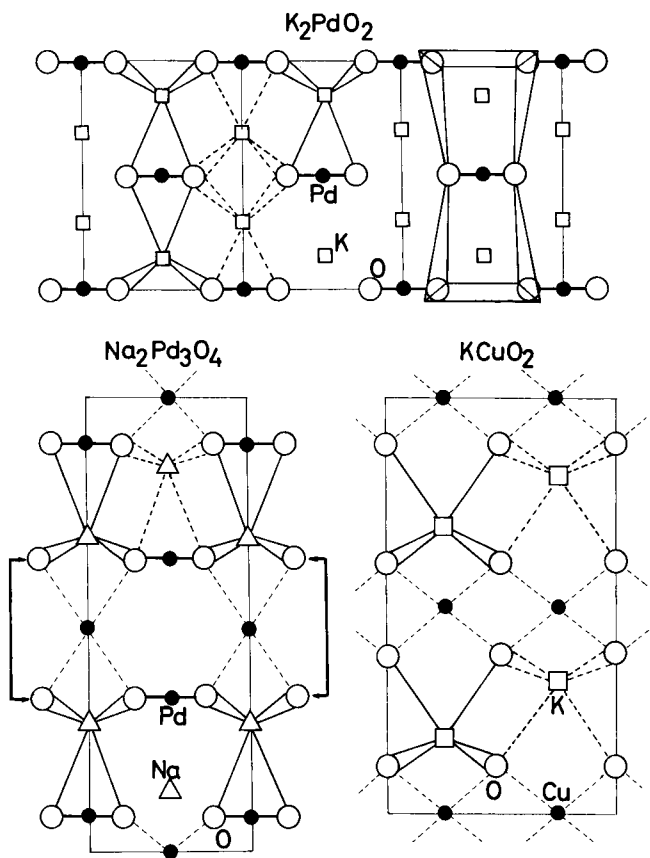


Abb. 22. Projektive Darstellung der Quervernetzung gestreckter Ketten aus planaren Polyedern durch trigonal-prismatische Baugruppen in K_2PdO_2 , $Na_2Pd_3O_4$ und $KCuO_2$ [21, 58, 18].

Beispiel der Aufbau von $Na_2Pd_3O_4$ leicht auf den von K_2PdO_2 zurückführen. Entfernt man in $Na_2Pd_3O_4$ (Klammer in Abb. 22) die Quervernetzung durch isolierte Quadrate, so wird formal einer Formeleinheit $Na_2Pd_3O_4$ „ Pd_2O_2 “ entzogen und neben der veränderten chemischen Zusammensetzung, Na_2PdO_2 , die Polyederanordnung von K_2PdO_2 erhalten. $KCuO_2$ zeigt gegenüber K_2PdO_2 (vgl. Abb. 22) einen um 90° verdrehten Kettenverlauf. Hier gibt es noch kein Beispiel für eine Erweiterung in Richtung einer dreidimensionalen Vernetzung.

Die Verbindung $CaPt_2O_4$ [59] kann als Vorstufe zu einem perfekt dreidimensional vernetzten Gerüst aus einzelnen quadratisch-planaren Polyedern aufgefaßt werden, wie es in den interessanten Platinbronzen vom Typ $Na_xPt_3O_4$ [60, 64] gefunden wurde. Mit $Na_xPt_3O_4$ ist eine Reihe von Verbindungen wie $NaPd_3O_4$ [61], $CaPd_3O_4$ [62], $SrPd_3O_4$ [66], $CdPd_3O_4$ [63], $CdPt_3O_4$ [59], $Cd_{0,3}Pt_3O_4$ [59], $Ni_xPt_3O_4$ [65] und $Pt_{0,4}Pt_3O_4$ [68] isotyp. Abbildung 23 zeigt den Aufbau von $CaPt_2O_4$ und $Na_xPt_3O_4$. Bemerkenswert ist das durch den Aufbau der Bronzen bedingte hohe elektrische Leitvermögen und die Fähigkeit der $[Pt_3O_4]$ -Gerüststruktur, Kationen in stark wechselnder Menge in würfelförmige Lücken einzulagern. Stets wird dann der partiell vierwertige Charakter von Platin in Pt_3O_4 zu Pt^{2+} verändert, eine Überlegung, die für $Pt_{0,4}Pt_3O_4$ dem $[Pt_3O_4]_n^{2-}$ -Gerüst ausschließlich die Oxidationsstufe Pt^{2+} zuzuordnen erlaubte [68].

In jüngster Zeit wurden Oxocuprate und Halogenoxocuprate entdeckt, die begrenzte dreidimensionale Baugruppen aufweisen. Die Besonderheit besteht darin, daß diese isolierten Baugruppen ihrerseits aus quadratisch-planar koordiniertem Cu^{2+} aufgebaut sind. Ein charakteristisches Beispiel bietet

die Verbindung $Ba_9Cu_7O_{15}Cl_2$ [67] mit einer Fülle ungewöhnlicher Koordinationen. Zur Veranschaulichung sind aus dem komplizierten Aufbau dieser Verbindung in Abbildung 24 für Ba^{2+} und für das planar koordinierte Cu^{2+} die interessanten Polyederanordnungen herausgehoben. Man erkennt eine ringförmig geschlossene Baugruppe $[Cu_6O_{12}]^{12-}$, die aus planaren Polyedern aufgebaut ist. Noch bemerkenswerter ist das in Abbildung 24 mit Cu_1 bezeichnete Teilchen mit biplanarer Zwölfer-Koordination. Diese Anordnung erinnert an Sandwichstrukturen aus dem Bereich der Molekül- und Komplexchemie. Ba^{2+} befindet sich mit einer planaren Sechser-Koordination durch Sauerstoff, ergänzt um zwei Cl^- , in einem ebenfalls bisher noch nicht beobachteten Koordinationspolyeder.

Die bemerkenswerteste Verbindung aus der Reihe der Erdalkalimetallloxocuprate(II) ist zur Zeit $BaCuO_2$ [69]. Obwohl die simple Bruttoformel nichts Außergewöhnliches erwarten läßt, hat diese Verbindung keinerlei Verwandtschaft mit der schon bekannten Verbindung $SrCuO_2$. In einer großen Elementarzelle sind insgesamt 90 Formeleinheiten $BaCuO_2$ so angeordnet, daß längs der kubischen Raumdiagonalen wieder Sechsringe aus quadratisch-planaren Cu/O-Polyedern entstehen. Diese isolierten Baueinheiten wurden bereits an $Ba_9Cu_7O_{15}Cl_2$ (Abb. 24) näher beschrieben. $BaCuO_2$ besitzt jedoch zusätzlich einen formal aus Cu/O-Quadraten aufgebauten 26-Flächner, der in Abbildung 25 als wesentliches Strukturmerkmal hervorgehoben ist. Dieser 26-Flächner besetzt die Positionen (000) und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ und wird über ein kompliziertes Polyedergerüst um Ba^{2+} räumlich verknüpft. Der Mittelpunkt des 26-Flächners ist in $BaCuO_2$ durch Ba^{2+} besetzt, welches damit die

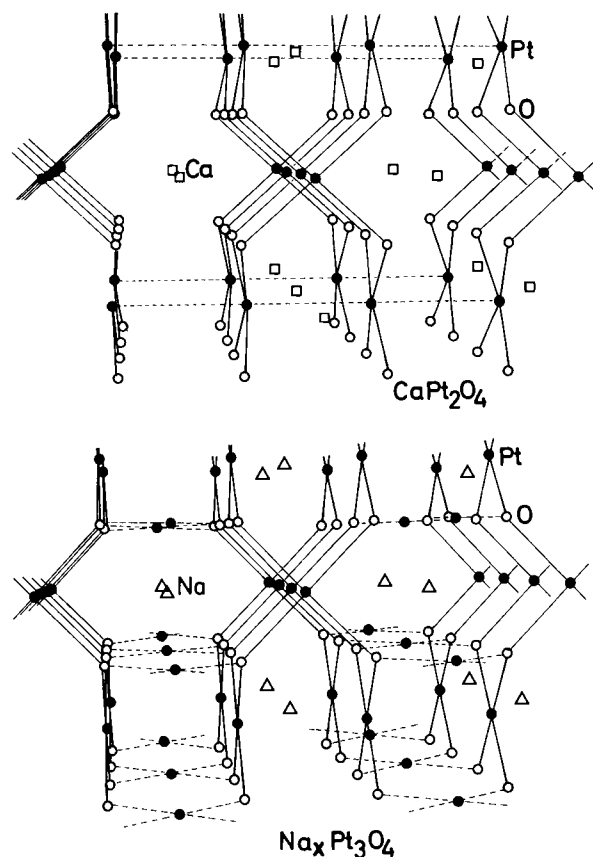


Abb. 23. Perspektivische Darstellung der dreidimensionalen Polyederverknüpfung in $CaPt_2O_4$ und $Na_xPt_3O_4$. Gezeichnet ist nur die Gerüststruktur aus quadratisch-planaren Polyedern [59].

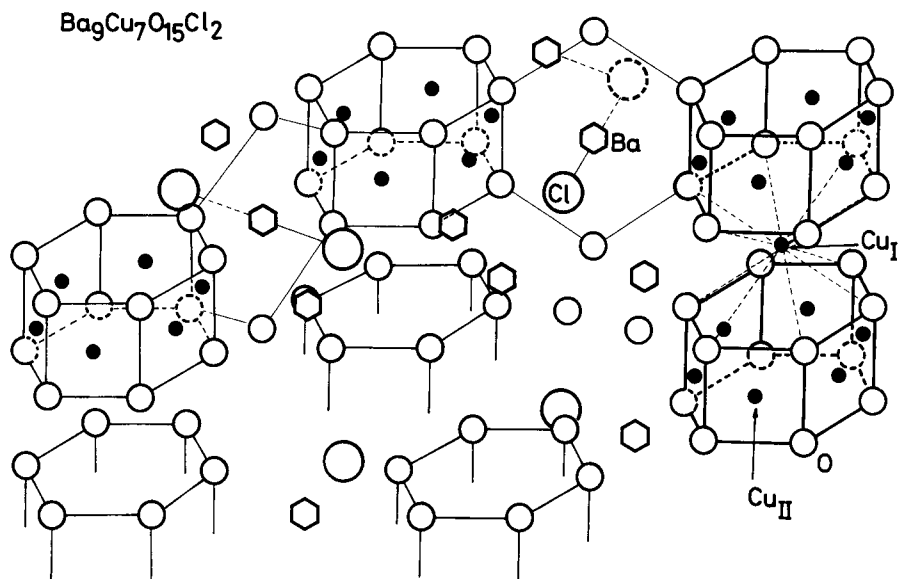


Abb. 24. Perspektivische Darstellung eines Teiles der Polyederverknüpfung in $\text{Ba}_9\text{Cu}_7\text{O}_{15}\text{Cl}_2$. Hervorgehoben sind die Sechsringe aus quadratisch-planaren Polyedern um Position Cu_{II} , die biplanare Zwölfer-Koordination um Position Cu_{I} und die für Ba^{2+} originelle $(6+2)$ -Koordinationsumgebung aus O^{2-} und Cl^- [67].

bisher noch nie beobachtete Koordinationszahl $\text{KZ}=24$ gegenüber O^{2-} erhält. In den soeben abgeschlossenen Untersuchungen zweier strukturverwandter Halogenooxocuprate, $\text{Ba}_{44}\text{Cu}_{45}\text{O}_{87}\text{Cl}_4$ und $\text{Ba}_{88}\text{Cu}_{88}\text{O}_{175}\text{Br}_2$ [70], wird nun in der

Mitte des 26-Flächners anstatt $\text{Ba}^{2+} \text{Cl}^-$ bzw. Br^- beobachtet. Dieser Austausch erscheint nur möglich, weil eine praktisch kugelförmige Koordinationssphäre mit punktförmiger Verteilung der positiven und negativen Ladung vorliegt. Dennoch

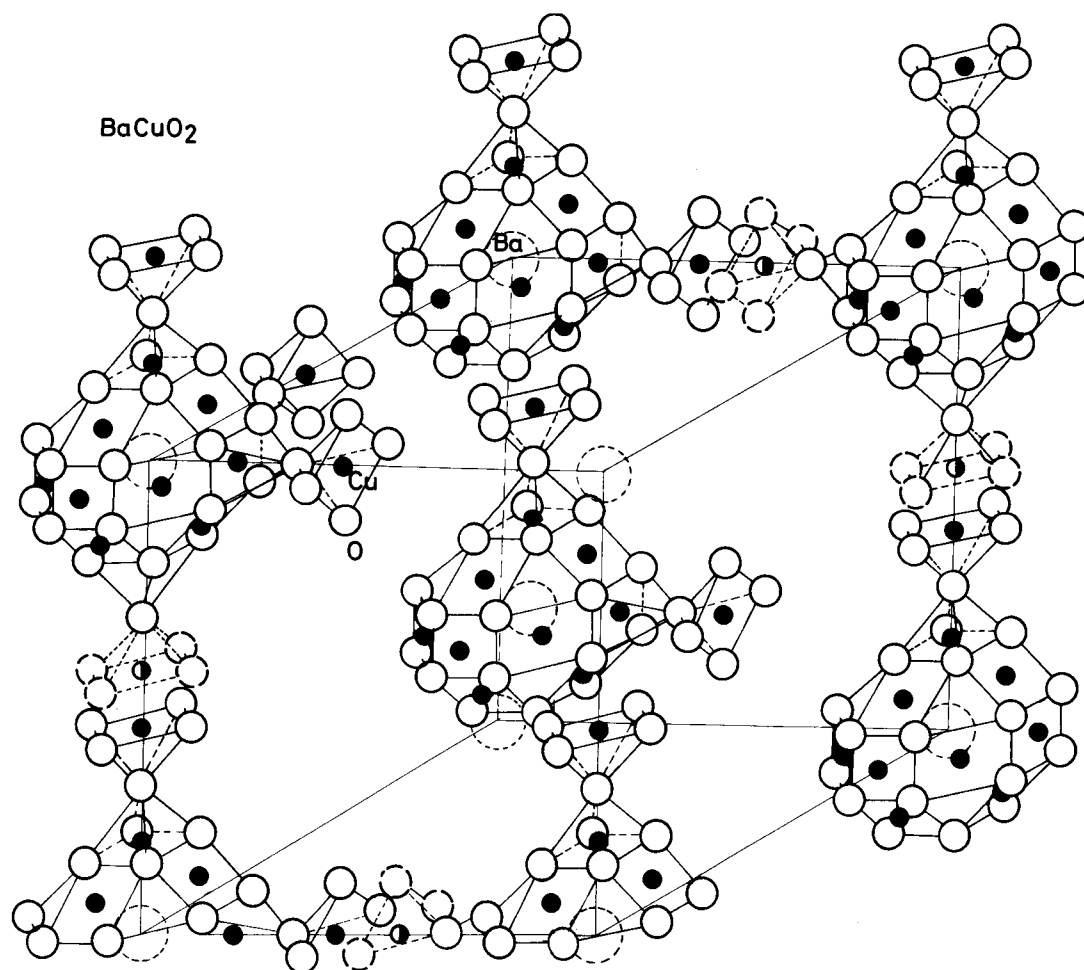


Abb. 25. Perspektivische Darstellung des aus ebenen Cu/O -Polyedern aufgebauten 26-Flächners in BaCuO_2 . Die Besetzung dieses quasi-kugelförmigen Hohlkörpers mit Ba^{2+} ist hervorgehoben. Nur punktiert dargestellte tetragonale Pyramiden um Cu^{2+} kennzeichnen eine statistische Verteilung [69, 70].

muß festgestellt werden, daß diese Nachbarschaftsverhältnisse zur Zeit mit den üblichen Vorstellungen zur chemischen Bindung ebensowenig zu verstehen sind wie die sandwichartige Einlagerung von Cu^{2+} in $\text{Ba}_9\text{Cu}_7\text{O}_{15}\text{Cl}_2$ (vgl. Abb. 24). Bezüglich weiterer Einzelheiten wie einer Jahn-Teller-Verzerrung für einige Cu^{2+} -Positionen bei Besetzung des 26-Flächners mit Br^- muß auf die Literatur verwiesen werden^[70].

Dieser Abschnitt kann nicht abgeschlossen werden ohne einen Hinweis auf *Zemanns* frühere Zusammenstellung über die Kristallchemie des Kupfers^[71]. Ein Vergleich dieser Übersicht mit den hier vorgestellten Ergebnissen wird dem Leser zeigen, daß insbesondere für Verbindungen mit planar koordinierten Ionen in den letzten 15 Jahren erhebliche Fortschritte erzielt worden sind.

4. Ausblick

Die Oxo- und Halogenooxometallate mit planaren Koordinationspolyedern sind eine junge Verbindungsgruppe mit kaum bekannten physikalischen Eigenschaften. Dies bedeutet, daß Fragen nach dem elektrischen, optischen und magnetischen Verhalten, zur chemischen Bindung und zur thermodynamischen Stabilität, die für eine praktische Anwendung von Bedeutung sind, erst nach weiteren physikalischen Messungen beantwortet werden können. Daher sei nach einer Einordnung bisher gesicherter Fakten auf einige der noch im Bereich der Spekulation liegende Probleme eingegangen.

Aufgrund des bisher vorliegenden experimentellen Materials ist die Struktursystematik fester Stoffe für die ein- und zweidimensionale Verknüpfung planar koordinierter Oxoverbindungen als weitgehend bekannt zu betrachten. Bei den dreidimensionalen Verknüpfungen planar koordinierter Ionen bedarf es vieler zusätzlicher Beispiele, um auch hier die charakteristischen Strukturprinzipien zu erkennen. Gesichert ist auch die mehrfach hervorgehobene Tatsache, daß die im Festkörper erkennbare Oktaederstreckung um Cu^{2+} nur selten eindeutig mit dem Jahn-Teller-Theorem zu erklären ist. Besonders die Halogenooxocuprate(II) zeigen, daß die kristallchemischen Aspekte (Verteilung aller Atome je Elementarzelle unter Berücksichtigung der Bindungsabstände, Teilchengröße, Polarisierbarkeit usw.) für die gestreckten Oktaeder um Cu^{2+} verantwortlich sind. Die wenigen bekannten Beispiele isotyper Oxonickelate(II) ergaben, daß auch das Argument „Jahn-Teller-Effekt bestimmt den Bautyp“ nicht zutreffend ist. Oxo- und Halogenooxonickelate(II) haben daher für das theoretische Verständnis deformierter Koordinationspolyeder große Bedeutung. Bemerkenswert ist schließlich der Befund, daß Verbindungen vom Typ $\text{M}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$ gute elektrische Leitfähigkeit besitzen^[72], die wegen der Stapelung quadratisch-planarer Baugruppen bei quasi-metallischen Abständen $d(\text{Pt}-\text{Pt}) = 279\text{--}284\text{ pm}$ stark anisotrop sein sollte. Oxometallate mit diesen Eigenschaften werden mit den die Physik interessierenden eindimensionalen elektrischen Leitern vergleichbar. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob auch Oxocuprate(II), die aufgrund ihrer bekannten Kristallstruktur anisotrope Metall-Metall-Wechselwirkungen erwarten lassen, zur Gruppe der eindimensionalen Leiter gehören können. Wie gezeigt wurde, sind in Bi_2CuO_4 planare CuO_4 -Polyeder eindimensional (vgl. Abb. 2) mit Abständen $d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 290\text{ pm}$ gestapelt. Diese Abstände sind länger als die Abstände im metallischen Kupfer. Nach dem Bändermodell könnte bei

partieller Oxidation von Cu^{2+} zu Cu^{3+} eine bevorzugte Leitfähigkeit entlang der Stapelrichtung auftreten; die üblichen Vorstellungen zur Elektronenbesetzung der 3d-Orbitale des Kupfers widersprechen jedoch dieser Ansicht. Cu^{2+} hat das neunte 3d-Elektron bei planarer Konfiguration stets im energetisch ungünstigen $d_{x^2-y^2}$ -Orbital. Selbst wenn bei partieller Oxidation zu Cu^{3+} eine Beweglichkeit von Ladungsträgern im Valenzband von Kupfer erzeugt würde, kann nach den Vorstellungen der MO-Theorie nur das eine $d_{x^2-y^2}$ -Elektron betroffen sein. Die Orientierung dieses Orbitals ($d_{x^2-y^2}$) senkrecht zur eindimensionalen Metallkette schließt aber eine Leitfähigkeit in Kettenrichtung aus. Parallel hierzu muß man sich fragen, ob das mit Bi_2CuO_4 verwandte Bi_2PdO_4 , das ein planar koordiniertes d⁸-Element (Pd^{2+}) enthält, nicht doch zu einem eindimensionalen Leiter wird.

Anders als Bi_2CuO_4 besitzt $\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$ eine aufgefaltete Kette mit partiell planar koordiniertem Cu^{2+} ; die Kupferabstände $d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 243\text{ pm}$ (vgl. Abb. 19) sind außergewöhnlich kurz. Diese Verbindung zeigt somit eindimensional isolierte quasi-metallische Zickzack-Ketten. Auch hier sind nach den Vorstellungen von Orbitalüberlappungen entlang der Zickzack-Kette nur Wechselwirkungen der d_{xy} - oder d_{xz} -Orbitale möglich, die beide bei Valenzbandentleerung am Kupfer nicht betroffen sind^[73], d. h. eine elektrische Leitfähigkeit ausschließen. Eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit ist zur Klärung dieser Bindungsvorstellungen ebenso wichtig wie die Präparation einer isotypen Verbindung $\text{Ba}_3\text{Pd}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$, auf die die gleichen Überlegungen nicht zutreffen dürften.

Die Unsicherheiten bei Vorhersagen zur Leitfähigkeit beruhen nicht zuletzt auf unzulänglichen Kenntnissen über die chemische Bindung in diesen Feststoffen. Einerseits gibt es unbestritten zwischen Cu^{2+} und O^{2-} starke kovalente Wechselwirkungen, die eine Betrachtung nach den Regeln der MO-Theorie rechtfertigen, andererseits beobachtet man Koordinationsverhältnisse, die scheinbar nur elektrostatisch sinnvoll erklärt werden können. Hier seien zwei Beispiele aufgeführt: In der Verbindung $\text{Ba}_9\text{Cu}_7\text{O}_{15}\text{Cl}_2$ ist die Situation von Cu_I (vgl. Abb. 24) bezüglich der Bindungen zu den 12 O^{2-} -Nachbarn völlig unsicher. Argumentiert man mit der Überlappung von Orbitalen, so ist unklar, ob O^{2-} mit $p_{x,y}$ an Cu_{II} und über p_z an Cu_I gebunden ist oder ob die Bindung von Cu_I mit 12 Abständen $d(\text{Cu}_I-\text{O}) = 326\text{ pm}$ über 12 sp^3 -Hybridorbitale des Sauerstoffs erfolgt. Die Annahme rein elektrostatischer Wechselwirkungen erscheint ebenfalls unbefriedigend, da das gleichgeladene wesentlich größere Ba^{2+} -Ion energetisch diese große Lücke besser auffüllen könnte, was es nach dem experimentellen Befund jedoch nicht tut.

Offenbar nur mit reinen Coulomb-Wechselwirkungen lassen sich die Einlagerungen von Ba^{2+} , Cl^- und Br^- in den 26-Flächner der BaCuO_2 -Kristallstruktur (vgl. Abb. 25) erklären. Wie aber hat man sich Bindungen vorzustellen, wenn sich Ionen in der Mitte einer Kugelsphäre mit gleichförmiger Verteilung von positiver und negativer Ladung auf der Kugeloberfläche befinden? Was befähigt ein Ba^{2+} -Ion, die 24 O^{2-} -Teilchen an der Oberfläche des 26-Flächners punktförmig zu akzeptieren, unter Vernachlässigung der ebenfalls gleich weit entfernten 18 Cu^{2+} -Teilchen? Erscheint dies wegen der unterschiedlichen Menge an positiven und negativen Ladungen noch plausibel, so ist die Einlagerung von Cl^- oder Br^- nicht mehr verständlich. Beide Beispiele zeigen, daß über die chemische Bindung in festen Stoffen eingehend nachgedacht werden muß, falls die Distanz zum Wissensstand über die

Bindungen in isolierten Molekülen nicht ständig größer werden soll.

Eingegangen am 22. November 1976 [A 183]

- [1] J. C. Boivin, D. Thomas, G. Tridot, C. R. Acad. Sci. Ser. C 276, 1105 (1973).
- [2] R. Arpe, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 426, 1 (1976).
- [3] R. Arpe, Dissertation, Universität Kiel 1977.
- [4] R. Arpe, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Naturforsch., im Druck.
- [5] H.-D. Wasel-Nielen, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 375, 43 (1970).
- [6] H. Klassen, R. Hoppe, Naturwissenschaften 63, 387 (1976).
- [7] H.-P. Christian, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Naturforsch. B 30, 175 (1974).
- [8] H. N. Migeon et al., Rev. Chim. Miner. 12, 203 (1975).
- [9] R. Scholder, Angew. Chem. 70, 583 (1958).
- [10] W. Klemm, G. Wehrmeyer, K. Bade, Z. Elektrochem. 63, 56 (1959).
- [11] D. P. den Os, Dissertation, Universität Leiden 1962.
- [12] R. Hoppe, H. Rieck, Z. Anorg. Allg. Chem. 379, 157 (1970).
- [13] H. Rieck, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 392, 193 (1972).
- [14] J. J. Scheer, Dissertation, Universität Leiden 1956.
- [15] B. L. Dubey, J. A. Gard, F. P. Glasser, A. R. West, J. Solid State Chem. 6, 329 (1973).
- [16] W. Uhland, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 392, 23 (1972).
- [17] K. Wahl, W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem. 270, 69 (1952).
- [18] K. Hestermann, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 367, 249 (1969).
- [19] K. Hestermann, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 367, 261 (1969).
- [20] H. Sabrowsky, R. Hoppe, Naturwissenschaften 53, 501 (1966).
- [21] H. Sabrowsky, W. Bronger, D. Schmitz, Z. Naturforsch. B 29, 10 (1974).
- [22] Hk. Müller-Buschbaum, H. Mattausch, Z. Anorg. Allg. Chem. 377, 144 (1970).
- [23] C. Teske, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 379, 234 (1970).
- [24] H. Pausch, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 426, 184 (1976).
- [25] R. Kipka, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 419, 58 (1976).
- [26] B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Naturforsch. B 31, 405 (1976).
- [27] R. Kipka, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 424, 1 (1976).
- [28] R. Kipka, Dissertation, Universität Kiel 1977.
- [29] B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Naturforsch. B 31, 405 (1976).
- [30] B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 429, 88 (1977).
- [31] C. Teske, Dissertation, Universität Gießen 1970.
- [32] B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 417, 68 (1975).
- [33] B. Grande, Dissertation, Universität Kiel 1977.
- [34] B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [35] C. Teske, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 371, 325 (1969).
- [36] C. Teske, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 379, 234 (1970).
- [37] H.-D. Wasel-Nielen, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 375, 209 (1970).
- [38] B. Grande, Diplomarbeit, Universität Kiel 1974.
- [39] M. Foex, A. Nancheron, M. Line, C. R. Acad. Sci. 250, 3028 (1960).
- [40] M. Foex, Bull. Soc. Chim. Fr. 1961, 109.
- [41] R. Frushour, K. Vorres, A. E. C. Accession No. 46-246 Rept. Bo. TID-22-207, Paper E (1965).
- [42] V. F. Sawschenko, Ya. S. Rubinschik, Vestn. Akad. Nauk Beloruss. SSR Ser. Khim. 1969, 44.
- [43] Hk. Müller-Buschbaum, W. Wollschläger, Z. Anorg. Allg. Chem. 414, 76 (1975).
- [44] W. Wollschläger, Diplomarbeit, Universität Kiel 1974.
- [45] B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum, M. Schweizer, Z. Anorg. Allg. Chem. 428, 120 (1977).
- [46] M. Schweizer, Diplomarbeit, Universität Kiel 1975.
- [47] C. Teske, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 370, 134 (1969).
- [48] H. Drenkhahn, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 418, 116 (1975).
- [49] J. Zemann (Wien), persönliche Mitteilung.
- [50] J. J. Lander, J. Am. Chem. Soc. 73, 2450 (1951).
- [51] J. J. Lander, L. A. Wooten, J. Am. Chem. Soc. 73, 2452 (1951).
- [52] R. Hoppe (Gießen), persönliche Mitteilung.
- [53] H. Mattausch, Diplomarbeit, Universität Kiel 1970.
- [54] M. Arjomand, D. J. Machin, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 1055.
- [55] H. Krischner, K. Torkar, B. O. Kolbesen, J. Solid State Chem. 3, 349 (1971).
- [56] R. Kipka, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 422, 231 (1976).
- [57] R. v. Schenck, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 396, 113 (1973).
- [58] M. Wilhelm, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 409, 60 (1974).
- [59] D. Cahen, J. A. Ibers, M. H. Mueller, Inorg. Chem. 13, 110 (1974).
- [60] J. Waser, E. D. McClanahan, J. Chem. Phys. 19, 413 (1951); 20, 199 (1952).
- [61] J. J. Scheer, A. E. van Arkel, R. Heyding, Can. J. Chem. 33, 683 (1955).
- [62] R. C. Whuk, T. R. Touw, B. Post, IBM J. Res. Dev. 8, 185 (1964).
- [63] O. Muller, R. Roy, Adv. Chem. Ser. 98, 28 (1971).
- [64] D. Bergner, R. Kohlhaas, Z. Anorg. Allg. Chem. 401, 15 (1973).
- [65] D. Cahen, J. A. Ibers, R. D. Shannon, Inorg. Chem. 11, 2311 (1972).
- [66] H.-D. Wasel-Nielen, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 375, 209 (1970).
- [67] R. Kipka, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Naturforsch. B 31, 1067 (1976).
- [68] B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum, J. Inorg. Nucl. Chem. 39, 1084 (1977).
- [69] R. Kipka, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Naturforsch. B 32, 121 (1977).
- [70] R. Kipka, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Naturforsch. B 32, 124 (1977).
- [71] J. Zemann, Fortschritte Mineral. 39, 59 (1961).
- [72] D. Cahen, J. A. Ibers, J. B. Wagner, Jr., Inorg. Chem. 13, 1377 (1974).
- [73] Herrn Prof. Reinen danke ich für wertvolle Diskussionen zu diesem Problem.

Untersuchungen der mitochondrialen Adeninnucleotid-Translokation mit Nucleotidanaloga

Von Eckhard Schlimme, Karl Siegfried Boos, Dubo Bojanovski und Joachim Lüstorff^[*]

ATP und ADP werden mit Hilfe eines Carriers (Translokators) durch die innere Membran der Mitochondrien befördert. Dieser Carrier ist ein in die innere Membran integriertes Lipoprotein. Der Durchtritt der Adeninnucleotide vollzieht sich in zwei Stufen: der spezifischen Bindung und dem eigentlichen Transport. An Substratanaloga mit modifiziertem Adenin-, Phosphat- oder Riboseteil läßt sich prüfen, welche Struktureigenschaften des Substrats für Bindung und Transport erforderlich sind.

1. Physiologische Bedeutung des Adeninnucleotid-Carriers

Vorgänge an Membranen sind für die Funktionsfähigkeit lebender Systeme von zentraler Bedeutung. Von besonderem

Interesse ist dabei der Stofftransport. So ist der Transfer der Adeninnucleotide Adenosin-5'-O-triphosphat (ATP) und Adenosin-5'-O-diphosphat (ADP) durch die innere Membran der Mitochondrien (Abb. 1a) der physiologische Schlüsselprozeß

[*] Prof. Dr. E. Schlimme, Dipl.-Biochem. K. S. Boos
Laboratorium für Biologische Chemie im Fachbereich Naturwissenschaften der Universität – Gesamthochschule –
Warburger Straße 100, Bauteil J, D-4790 Paderborn
Dr. D. Bojanovski, Dr. J. Lüstorff
Institut für Klinische Biochemie und Physiologische Chemie der Medizinischen Hochschule Hannover

