

ANGEWANDTE CHEMIE

103. Jahrgang 1991

Heft 7

Seite 741–906

Zur Kristallchemie von Kupferoxometallaten

Von Hanskarl Müller-Buschbaum*

Professor Hans Georg von Schnering zum 60. Geburtstag gewidmet

Oxocuprate wurden vor einigen Jahren einfach nur als chemische Stoffe wie unzählige andere Verbindungen auch angesehen. Die Euphorie um die oxidischen Hochtemperatur(HT_c)-Supraleiter und die inzwischen gewonnene Erkenntnis, daß Kupfer eine essentielle Rolle in ihnen spielt, weckte weltweit das Interesse an kupferhaltigen oxidischen Substanzen. Synthese und Strukturaufklärung der Kupferoxometallate werden nun nicht mehr von wenigen, sondern von vielen Wissenschaftlern betrieben. Da Supraleitung und Festkörperstruktur untrennbar miteinander verknüpft sind, erwachte spontan das Interesse an der kristallchemischen Rolle des Kupfers in Festkörpern und führte zu neuen Arbeiten über Oxocuprate. Die interessante Chemie dieser Stoffgruppe wurde bisher überwiegend für individuelle Verbindungen publiziert. Durch die moderne Technik der dreidimensionalen Darstellung von Kristallstrukturen auf Graphic-Workstations eröffnet sich ein neues didaktisches Hilfsmittel, den komplizierten Aufbau von Festkörpern am Beispiel der Oxocuprate dem Leser in einer Übersicht näher zu bringen.

1. Einleitung

Seit der Entdeckung der oxidischen Hochtemperatur-Supraleiter^[1, 2] stehen Oxocuprate im Brennpunkt des Interesses. Als Nebenprodukte der Supraleiterforschung wurden viele neue Oxocuprate hergestellt und insgesamt die Erforschung der Kristall- und Koordinationschemie von Kupfer in unterschiedlichen Oxidationsstufen intensiviert. Die Fülle an Publikationen über Verbindungen und Phasen oxidischer kupferhaltiger Stoffe sowie die nicht minder erstaunliche Anzahl erneut untersuchter, längst bekannter Oxocuprate rechtfertigen eine Beschreibung der Kristallchemie von Kupferoxometallaten. Vor 30 Jahren erschien der erste Übersichtsbeitrag^[3] zur Kristallchemie des Kupfers. Knapp zwei Jahrzehnte später wurden eine Reihe von Oxocupraten mit planarer Sauerstoffkoordination in einer Publikation über planar koordinierte Ionen in Oxometallaten^[4] beschrieben. Parallel dazu erschien ein Übersichtsartikel über

die Plastizität der Koordinationssphären von Cu^{2+} in Komplexverbindungen^[5]. Es fehlen bisher jedoch Zusammenfassungen zur Kristallchemie der Oxocuprate(I) und gemischtvalenter Oxocuprate sowie eine zusammenfassende Beschreibung der neuen Kupferoxometallate und der valenzspezifischen Eigenheiten des Elements Kupfer in diesen Stoffen. Der vorliegende Beitrag ordnet dieses Kapitel der Kristallchemie von Oxometallaten nach der Valenz des Kupfers und faßt die Verbindungen innerhalb dieser Stoffgruppen nach erkennbaren Prinzipien der Koordination des Kupfers durch Sauerstoff zusammen. Bewußt ausgeklammert werden alle oxidischen Supraleiter, über deren Aufbau ein kürzlich erschienener Artikel^[6] informiert. Ausgeklammert werden weitgehend auch all jene Phasen, die zu einem der bekannten HT_c -Supraleiter gehören, ohne jedoch selbst supraleitend zu sein.

Zum besseren Verständnis der Kristallchemie des Kupfers wird der Aufbau ausgewählter Verbindungen mit einer Graphic-Workstation gezeichnet und hier in Farbe wiedergegeben. Die mit Rastergraphik erzeugten Bilder sind zur Zeit das modernste Hilfsmittel, um die Strukturen dreidimensionaler Festkörper anschaulich wiederzugeben. Aus Kosten-

[*] Prof. Dr. Hk. Müller-Buschbaum
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Olshausenstraße 40–60, W-2300 Kiel

gründen muß die Zahl der Bilder über Kupferoxometallate mit oktaedrischer und tetraedrischer Koordination der Kupfer-Ionen auf ein Minimum reduziert werden. Dies ist vertretbar, wie später gezeigt wird, da diese Verbindungen in den meisten Fällen nicht zur Gruppe der Oxocuprate gehören. Die hohe Anschaulichkeit der farbigen Bilder ermöglicht es überdies, die Strukturbeschreibungen auf das Notwendigste zu beschränken.

2. Die Kristallchemie der Oxocuprate(I)

2.1. Isolierte O-Cu-O-Hanteln

2.1.1. O-Cu-O-Hanteln in regelloser Anordnung

Die Kristallchemie von Oxometallaten mit dem Element Kupfer wird von den spezifischen Eigenschaften der an der Verbindung beteiligten Ionen ebenso bestimmt wie von der Anzahl der an der Bruttoformel beteiligten Elemente. Ein gutes Beispiel hierfür ist Rb_3CuO_2 ^[7], eine Verbindung, die einen eigenen Strukturtyp der Oxocuprate(I) vertritt. In der Kristallstruktur von Rb_3CuO_2 überlagert sich der für Cu^+ -Ionen typischen hantelförmigen O-Cu-O-Koordination ein strukturell wirksamer Überschuß an Rb^+ -Ionen, so daß nur isolierte O-Cu-O-Hanteln auftreten. Abbildung 1 gibt die Koordination der gelb gezeichneten Cu^+ -Ionen durch die blauen O^{2-} -Ionen über violette Bindungen wieder^[*]. Diese hantelförmigen Anordnungen sind über den Bereich der Polyeder um Rubidium hinaus gezeichnet, um die isolierte Einordnung der O-Cu-O-Baugruppen im Kristallverband zu veranschaulichen. Obwohl in einem Beitrag über Oxocuprate der Blick auf der Koordination von Kupfer ruht, kann bei dieser metallreichen Verbindung die mindestens ebenso interessante Kristallchemie der großen Alkalimetall-Ionen nicht unbedacht bleiben. Anhand der publizierten Untersuchungen über Rb_3CuO_2 ergibt sich bei Betrachtung der Primärstruktur für die drei Punktlagen der Alkalimetalle je eine tetraedrische Sauerstoffumgebung. Eine derart niedrige Koordinationszahl ist für großvolumige Ionen selten und ein direkter Ausdruck für den extremen Mangel an anionischen Koordinationspartnern. Die Sekundärstruktur zeigt, daß Rb (1) (rote Polyeder) einen zweidimensionalen Polyederver-

band bildet. Die Polyeder um Rb (2) (grüne Kugeln) und Rb (3) (orange Polyeder) sind über je eine Kante mit sich selbst vernetzt. Wie Abbildung 1 zeigt, ist Cu^+ in diese mageren Koordinationen der Alkalimetalle eingebunden; es bilden sich fast gestreckte Hanteln.

Völlig anders im Aufbau, jedoch auch durch isolierte O-Cu-O-Bausteine gekennzeichnet, ist die Kristallstruktur von $Cu_5Ta_{11}O_{30}$ ^[8] (Abb. 2). Ta^{5+} zeigt die für Oxometallate charakteristische oktaedrische Koordination durch Sauerstoff. Die mit Tantal besetzten Oktaeder sind durch ihre Farben (Ta (1) = rot, Ta (2) = gelb, Ta (3) = grün) zu unterscheiden. Im Bereich der gelb markierten Oktaeder ist die Perowskit-artige Vernetzung zu erkennen. Bemerkenswert ist auch, daß jener innere Bereich der Perowskit-Blöcke frei von Cu^+ bleibt. Die relativ regellos angeordneten O-Cu-O-Hanteln befinden sich überwiegend zwischen den grün und rot hervorgehobenen TaO_6 -Oktaedern.

2.1.2. O-Cu-O-Hanteln in Flächen angeordnet

Ein interessanter Gesichtspunkt der Alkalimetalloxocuprate(I) zeigt sich beim Wechsel von Rb_3CuO_2 zu K_3CuO_2 ^[9]. Das in weiten Bereichen der Chemie ähnliche Verhalten von Rubidium und Kalium ist bei den Oxocupraten nicht gegeben, sondern es bilden sich unterschiedliche Strukturtypen. Abbildung 3 gibt den Aufbau von K_3CuO_2 wieder. Zu unterscheiden sind hier vier Punktlagen für Kalium, die bezüglich K (1) bis K (3) (orange, grüne und weiße Polyeder) wieder eine tetraedrische Sauerstoffumgebung zeigen. Um einen besseren Einblick in die Kristallstruktur zu bekommen, wurde K (4) in Kugelform (rote Kugeln) gezeichnet. Zur Veranschaulichung der nicht durch O^{2-} umhüllten großen K^+ -Ionen wurden für drei Kaliumlagen Radien in der Größenordnung von 80% des Ionenradius von K^+ gewählt. Bereits für diese Größe des Alkalimetalls zeigt Abbildung 3 deutlich dessen völlig unzulängliche Koordination. In das K/O-Polyedergerüst sind fast gestreckte O-Cu-O-Hanteln eingelagert, die durchweg in parallelen Ebenen der Kristallstruktur liegen.

2.1.3. O-Cu-O-Hanteln als schichtverknüpfende Bausteine

Bei den Alkalimetalloxocupraten(I) gibt es die interessante Verbindung KNa_2CuO_2 ^[10] mit exakt gestreckten O-Cu-O-Hanteln. Abbildung 4 zeigt, daß die Alkalimetalle mit Sauer-

[*] Kupfer wird bis auf wenige hervorgehobene Ausnahmen unabhängig von seiner Oxidationsstufe als gelbe Kugel, Sauerstoff als blaue Kugel gezeichnet. Alle Cu-O-Bindungen haben die Farbe violett. Individuelle Farben anderer Elemente und Polyeder werden bei den Einzelbeispielen erwähnt.



Hanskarl Müller-Buschbaum wurde 1931 im Thüringer Wald geboren. Das Studium von Chemie und Physik an der Universität Greifswald schloß er 1960 mit der Promotion bei H. Witzmann über UV-Licht-angeregte Boratluminophore ab. Anschließend arbeitete er in einem Forschungslaboratorium der Firma Siemens in München über harte Supraleiter. Ab 1962 setzte Müller-Buschbaum die Hochschullaufbahn an der Universität Münster bei Wilhelm Klemm fort, wechselte 1965 mit Rudolf Hoppe an die Universität Gießen und habilitierte sich dort 1966 mit einer Arbeit über die Erzeugung hoher Temperaturen mit dem Niederdruck-Hochfrequenzplasmabrenner und seine Anwendung auf Hochtemperatur-Festkörperreaktionen. 1969 nahm er den Ruf auf einen Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Kiel an. Die Schwerpunkte seiner Arbeit sind festkörperchemische Reaktionen bei hohen Temperaturen unter Berücksichtigung hochfrequenter Plasmaentladungen und die Synthese entropiegestützter metastabiler Stoffe mit der CO_2 -Laser-Technik.

stoff in Schichten angeordnet sind, die über Cu⁺-Ionen dreidimensional verknüpft werden. Auch diese besonders nichtmetallarme Substanz ist durch ungewöhnliche Koordinationsen von Na⁺ und K⁺ ausgezeichnet. Begrenzt man die Abmessungen dieser Ionen auf den kristallographisch bestimmten Schwerpunkt der Elektronendichte, so ist Na⁺ tetraedrisch (rote Polyeder und Kugeln) von vier O²⁻ und K⁺ tetragonal-pyramidal (grüne Polyeder und Kugeln) durch fünf O²⁻-Ionen koordiniert. Abbildung 4 ist auch die Anordnung und Verknüpfung dieser Polyeder zu entnehmen. Werden jedoch die Radien der Alkalimetall-Ionen bis auf 80% der tabellierten Ionenradien angehoben, ergibt sich ein besseres Verständnis dieser ungewöhnlichen Koordinationsen der großen Alkalimetalle. Dies betrifft insbesondere die verblüffend einseitige Umgebung der K⁺-Ionen. K⁺ befindet sich außerhalb der Basisfläche der tetragonalen Pyramide, und dennoch ist der Abstand zur Pyramiden spitze deutlich kürzer als zu den vier O²⁻-Partnern der Basisfläche. Alle jenseits der tetragonalen Pyramide liegenden O²⁻-Ionen sind sehr weit entfernt. Denkt man sich den Radius von Cu⁺ (hier $R_{\text{Cu}}^+ = 0.3 \text{ \AA}$) auf Werte zwischen 0.6 und 1.0 Å vergrößert, so ist KNa₂CuO₂ durch quasi metallische Schichten aus Kalium und Kupfer gekennzeichnet. Es sei angemerkt, daß diese Struktur als aufgefüllte XeFe₂-Struktur^[10] verstanden werden kann.

Weitere Beispiele für O-Cu-O-Hanteln als schichtverknüpfende Bausteine sind CuMnO₂^[11], Verbindungen mit Delafossit-Aufbau, CuAlO₂^[12-15] und die Halogeno-Oxocuprate Ba₂CuO₂Cl^[16], Sr₂CuO₂Cl^[17], Sr₂CuO₂Br^[18] und Ba₂CuO₂Br^[19]. Abbildung 5 gibt den Aufbau des Minerals Krednerit, CuMnO₂, und Abbildung 6 den der Delafossite wieder. CuMnO₂ ist aus MnO₆-Oktaederschichten (grüne Oktaeder) aufgebaut die durch Cu⁺ verbunden werden. Cu⁺ erhält auf diese Weise eine lineare hantelförmige Koordination durch O²⁻. Eine geringe Versetzung benachbarter MO₆-Oktaederschichten (rote Oktaeder in Abb. 6) führt zum Aufbau der Delafossite. Beide Substanzklassen zeigen einen ausgeprägten Schichtaufbau, mit Ebenen, die ausschließlich Cu⁺-Ionen enthalten.

Der Wechsel zu den Halogeno-Oxocupraten, M₂CuO₂X (M = Erdalkalimetall, X = Halogen), erweitert den Delafossit-Aufbau im Bereich der Oktaederschichten um eine Doppelschicht kantenverknüpfter MO₆-Oktaeder. Neben der hier für die Kristallchemie der Oxocuprate(I) wichtigen hantelförmigen Koordination von Cu⁺ interessieren an diesen Verbindungen die Einordnung der Cl⁻-Ionen in die Oktaederdoppelschichten und die Geometrie der MO₃Cl₃-Oktaeder. Abbildung 7 gibt den Aufbau von Sr₂CuO₂Cl wieder. Cl⁻ ist mit der Hälfte seines Ionenradius (0.9 Å) gezeichnet. Man erkennt, daß die orangefarbenen Cl⁻-Ionen ausschließlich die Mitte der Doppeloktaederschichten besetzen. Diese Abschirmung von Cu⁺ gegen Cl⁻ hat energetische Gründe. Befände sich Cl⁻ an den Außenflächen der Oktaederschichten und wäre zugleich Koordinationspartner von Cu⁺, würde der Coulomb-Anteil zur Gitterenergie des Kupfers stark abnehmen. Eine nähere Betrachtung der SrO₃Cl₃-Oktaeder zeigt, daß eine Dreiecksfläche aus drei Cl⁻, die gegenüberliegende aus drei O²⁻-Ionen aufgespannt wird. Aus Symmetriegründen sind die Schwerpunkte von Cl⁻ bzw. O²⁻ innerhalb eines Oktaeederdreiecks gleich weit voneinander entfernt. Dies bedeutet, daß die O-O-Abstände die Abmessungen der X-X-Abstände haben, d.h. viel zu groß sind, was

besonders bei Verbindungen mit X⁻ = Br⁻ auffällt. Die symmetribedingte Gleichheit der O₃- und Cl₃-Dreiecksflächen im SrO₃Cl₃-Oktaeder macht verständlich, daß eine isotypen Substanz mit Iod nicht mehr den Ba₂CuO₂Cl-Typ^[16] zu bilden vermag. Es gibt inzwischen auch die Verbindung Ba₂CuO₂I, deren Struktur wegen der hier gewählten Einteilung erst im nächsten Abschnitt vorgestellt werden kann. Abschließend zu dieser Stoffgruppe sei vermerkt, daß die in den gefüllt gezeichneten MO₃X₃-Oktaedern von Abbildung 7 liegenden Sr²⁺- bzw. Ba²⁺-Ionen azentrisch plaziert sind. Sie sind in Richtung der zu großen O²⁻-Dreiecksflächen verschoben.

2.1.4. O-Cu-O-Hanteln als Tunnelbausteine

In den letzten Jahren wurden eine Reihe von Verbindungen mit hantelförmig koordiniertem Cu⁺ publiziert, bei denen O-Cu-O-Hanteln in ein geschlossenes Polyedergerüst eingelagert sind. Gut untersucht sind Verbindungen der Formel CuLnW₂O₈, mit Ln = Lanthanoide und Y. Eine frühere Arbeit^[20] berichtet, daß CuLnW₂O₈ in zwei Strukturtypen kristallisiert. Für Ln = La – Dy bildet sich der α -LiPrW₂O₈-Typ^[21], bei den kleineren Ionen der Lanthanoide, Ln = Ho – Lu und Y, entsteht der β -LiYbW₂O₈-Typ^[22]. Es sei angemerkt, daß nach den neueren Konventionen für die Bezeichnung von Verbindungen der Formel M¹LnW₂O₈ die Tieftemperaturform von CuNdW₂O₈ als α -Form bezeichnet werden muß. Eine Polymorphie ist nach Ansicht der Autoren nicht vorhanden, was sich später jedoch als Irrtum herausstellte. Beide Strukturen (α -LiPrW₂O₈ und β -LiYbW₂O₈) haben nicht den in Abbildung 8 wiedergegebenen Aufbau. Es gibt somit eine (kürzlich gefundene dritte Struktur, deren Existenz offenbar von den Herstellungsbedingungen^[23] abhängt. Die Struktur wurde an Einkristallen von CuNdW₂O₈ aufgeklärt^[23]. Abbildung 8 läßt gut die kantenverknüpften WO₆-Doppeloktaeder (grüne Polyeder) erkennen, die über Nd³⁺-Ionen (rote Kugeln) eine dreidimensionale Gerüststruktur bilden. Die hier offen gelassenen Koordinationspolyeder um Nd³⁺ können als trigonale Prismen aufgefaßt werden. Wieder wurde der Tabellenwert^[24] des Ionenradius von Nd³⁺ zum besseren Einblick in die Kristallstruktur etwas reduziert (0.9 Å). In die verbleibenden Tunnel des [NdW₂O₈]⁻-Gerüsts sind in äquidistanten Abständen Cu⁺-Ionen eingelagert. Diese erhalten durch angrenzende Sauerstoffnachbarn die Koordinationszahl zwei. Allerdings wird hier die Linearität der O-Cu-O-Hanteln mit einem Winkel von 167° erheblich verlassen. Mit einer zusätzlichen Untersuchung an Einkristallen von β -CuYW₂O₈^[25] wurde der gefundene Strukturtyp bestätigt und zugleich gezeigt, daß auch kleine Ln³⁺-Ionen diesen Bautyp bilden können.

Ein weiteres Oxocuprat(I) mit Cu⁺ in einer Tunnelstruktur ist Sr₂Zn₄Cu₂O₁₄^[26]. Es bildet einen eigenständigen Strukturtyp, der im wesentlichen durch ein Sr/O-Gerüst bestimmt wird. Abbildung 9 zeigt in Rot die beträchtlich deformierten SrO₆-Oktaeder neben einfach überdachten trigonalen Prismen. In Richtung der langen *a*-Achse ergibt sich eine Schichtabfolge Prisma-Oktaeder-Oktaeder-Prisma. Interessant sind die in Abbildung 9 in der Mitte und bei *x* = 0 (linker und rechter Rand) der Elementarzelle erkennbaren flächenverknüpften Sr₃O₁₂-Oktaedertripel. Die Polyeder für Zink, hier in Grün dargestellt, füllen einen Teil der Sr/O-Ge-

rüststruktur auf. Wegen der Beschränkung auf Polyeder im Bereich einer Elementarzelle ist in Abbildung 9 nicht zu erkennen, daß die ZnO_4 -Tetraeder zu Zn_2O_7 -Baugruppen mit stark von 180° abweichendem Winkel Zn-O-Zn verbunden sind. Einzelheiten hierzu können der Literatur^[26] entnommen werden. Die kristallchemische Rolle von Cu^+ ist die eines Tunnelbausteins. Die Deformation der Tunnel im $[Sr_9Zn_4O_{14}]^{2-}$ -Gerüst ist so stark, daß für Cu^+ nur zwei O^{2-} -Ionen als Koordinationspartner über den kürzesten Tunneldurchmesser infrage kommen.

Als letztes Beispiel für Cu^+ als Tunnelbaustein sei Ba_2CuO_2I ^[19] aufgeführt. Nach der Bruttoformel gehört dieses Halogeno-Oxocuprat(I) zu den in Abschnitt 2.1.3 beschriebenen Stoffen M_2CuO_2X (X = Halogen). Dort wurde aufgeführt, daß gegenüberliegende Oktaederdreiecksflächen O^{2-} und X^- enthalten, wobei aus Symmetriegründen die O-O-Abstände zu groß werden. Beim Wechsel von $X^- = Br^-$ zu I^- wird ein völlig neuer Bautyp gebildet, der in Abbildung 10 wiedergegeben ist. Jede der vier Bariumlagen (grüne, rote, gelbe Polyeder) ist durch O^{2-} - und I^- (orange Kugeln) stark deformiert oktaedrisch umgeben. Es entsteht im dreidimensionalen Verband dieser Oktaeder eine Gerüststruktur mit kleinen Viereck- und großen Sechsektunneln. Die Punktlage Ba(1) ist am Aufbau der Sechsektunneln nicht beteiligt; gleiches gilt für Ba(2) bezüglich der kleinen Vierektunneln. Abbildung 10 ist zu entnehmen, daß Cu(1) im Vierektunnel mit einem Bindungswinkel O-Cu-O = 178° fast gestreckt hantelförmig koordiniert ist. Der voluminöse Sechsektunnel ist mit zwei Cu⁺(2)-Ionen bestückt, deren Abstände trotz stark geknickter Hanteln (165.6°) mit 1.80 \AA kürzer sind als die für Cu(1).

2.2. Vernetzte O-Cu-O-Hanteln

2.2.1. Vernetzung von O-Cu-O-Hanteln zu Ringen

Seit geraumer Zeit ist die Verbindung $KAgO$ ^[27] bekannt, deren Kristallchemie auch von einigen Oxocupraten(I) übernommen wird. Hierher gehören: $KCuO$ ^[28], $NaCuO$, $RbCuO$ ^[29, 30] und $LiCuO$ ^[31, 32]. Der von den Oxocupraten(I) akzeptierte $KAgO$ -Typ ist eine ausgezeichnete Struktur, die anhand zweier Abbildungen diskutiert sei. Abbildung 11 gibt die Gesamtstruktur wieder. Das Augenmerk liegt hier zunächst auf der Koordination der Alkalimetall-Ionen (rote Kugeln, Radius 0.5 Å). In Anbetracht des Mangels an Sauerstoff gegenüber den Kationen sind $Li^+ - Rb^+$ in diesem Bautyp nur vierfach von O^{2-} koordiniert. Das resultierende Polyeder kann aus einem Oktaeder gebildet werden, wenn aus der Basisfläche zwei *cis*-ständige Sauerstoffpartner entfernt werden. Relativ große Kanäle längs [001] erklären die zu großen Molvolumina. In dieses Alkalimetall-Sauerstoff-Gerüst ist Cu^+ eingebaut, so daß wieder eine hantelförmige O-Cu-O-Koordination entsteht. Neu an dieser Verbindungsklasse und bisher einmalig ist die Bildung geschlossener Cu_4O_4 -Vierringe. In Abbildung 12 sind durch Weglassen der Alkalimetall-Sauerstoff-Bindungen die geschlossenen, aus Hanteln aufgebauten Polyeder (violette Verbindungslien) hervorgehoben. Eine neuere Arbeit hierzu beweist^[31], daß die Cu_4O_4 -Ringe exakt planar sind.

2.2.2. Vernetzung von O-Cu-O-Hanteln zu Ketten

Die soeben beschriebenen Verbindungen $MCuC$ ($M = Li - Rb$) zeigen einen Aufbau, der für das große Cs^+ -Ion ungeeignet ist. $CsCuO$ vertritt einen neuen Strukturtyp innerhalb der Alkalimetall-Oxocuprate(I)^[28, 33]. Die O-Cu-O-Bausteine sind bei dieser Kristallstruktur in Form von Zackenketten verknüpft. Abbildung 13 zeigt die Koordination um Cs^+ in Form geschlossener Polyeder (rote Polyeder) sowie die verknüpfenden Hanteln von O^{2-} zu Cu^+ . Wieder ist eine schichtähnliche Struktur (wie bei Verbindungen des Abschnitts 2.1.3 beschrieben) vorhanden. Schichten aus vierfach koordinierten Cs^+ -Ionen werden über Cu^+ zusammengehalten. $CsCuO$ weist insofern Ähnlichkeiten zum $KAgO$ -Typ auf, als auch hier die Polyeder um Cs^+ als Fragment eines Oktaeders aufgefaßt werden können. In gleicher Weise sind zwei *cis*-ständige Oktaederplätze nicht durch O^{2-} besetzt. Erwähnt sei die Abweichung vom idealen O-Cu-O-Winkel = 180° auf 178° und die Abbildung 13 zu entnehmende gleichsinnige Winkelung aller zu eindimensional-unendlichen Ketten verknüpften O-Cu-O-Hanteln.

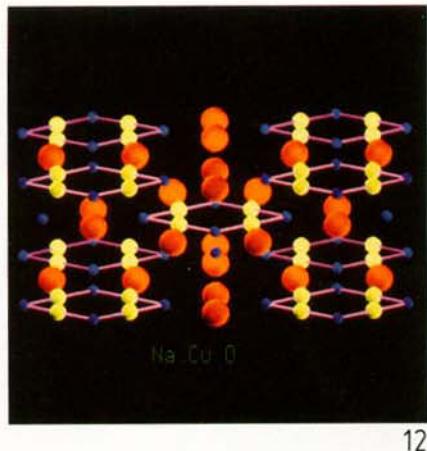
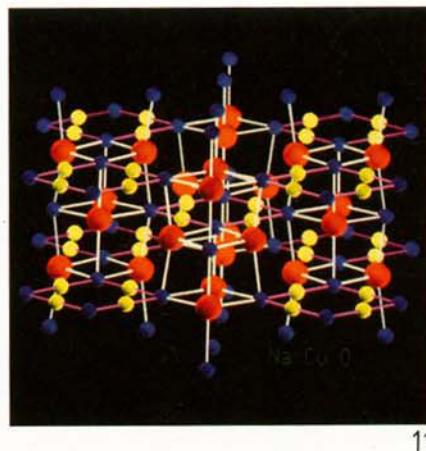
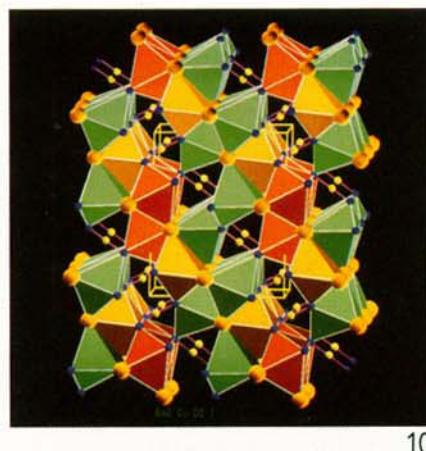
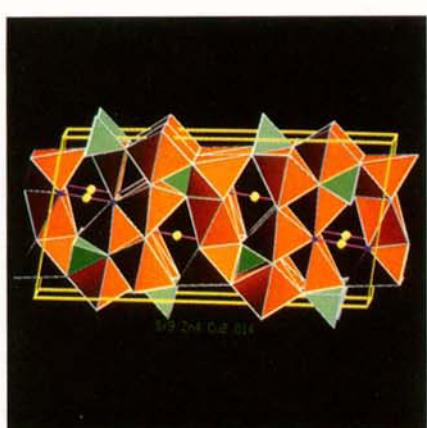
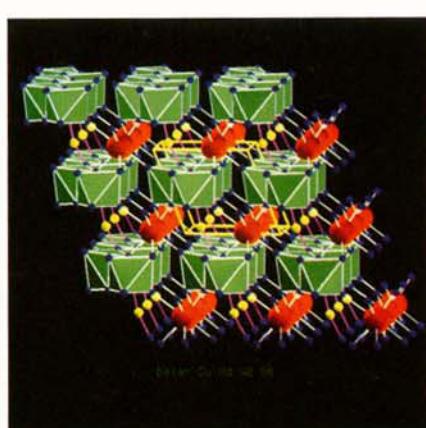
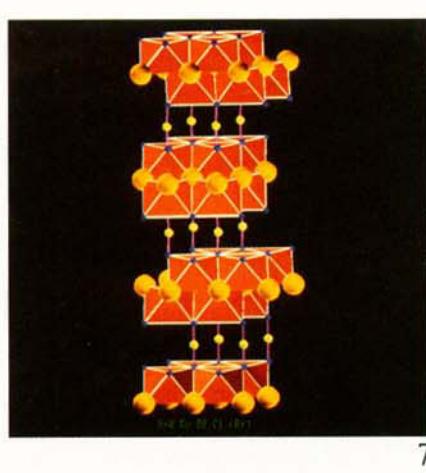
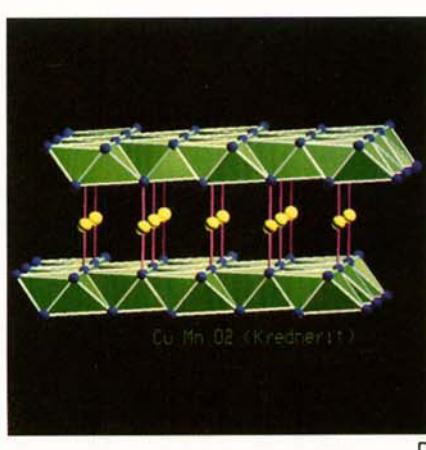
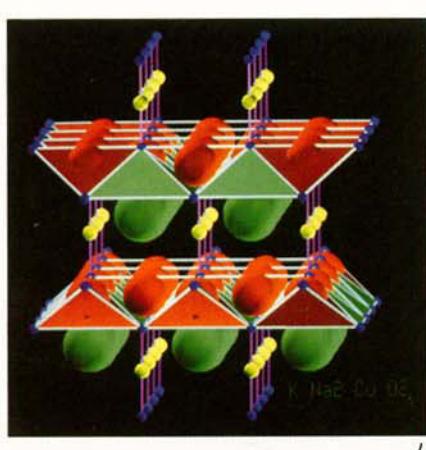
Eindimensional-unendliche Zackenketten wurden auch bei Erdalkalimetall-Oxocupraten(I), $SrCu_2O_2$ ^[34] und $BaCu_2O_2$ ^[35], gefunden. Das Strukturprinzip geben die Abbildungen 14 und 15 wieder. Man erkennt eine raumfüllende Kantenverknüpfung von SrO_6 - bzw. BaO_6 -Oktaedern (Sr^{2+} bzw. Ba^{2+} = rote Kugeln in Abb. 14 bzw. rote Polyeder in Abb. 15). Im Oktaedergerüst ist in zwei Richtungen Platz für eindimensional-unendliche O-Cu-O-Ketten, die wie in $CsCuO$ den Kristallverband durchziehen.

2.2.3. Vernetzung von O-Cu-O-Hanteln zu Schichten

Wesentlich komplizierter ist die Vernetzung von O-Cu-O-Hanteln in $K_3Cu_5O_4$, $Rb_3Cu_5O_4$, $Cs_3Cu_5O_4$ und $Rb_2KCu_5O_4$ ^[31, 36, 37]. Abbildung 16 gibt einen Einblick in den Aufbau dieser Verbindungen. Zunächst sei die Koordinationsphäre am Beispiel der Alkalimetall-Ionen Rb^+ beschrieben. Die drei mit Rubidium besetzten Metall-Lagen sind in Abbildung 16 sowohl als Polyeder als auch mit 80%-Ionenradius des Tabellenwertes^[24] in Rot gekennzeichnet. Die erkennbare vierfache Koordination von Rb^+ durch O^{2-} läßt sich erneut anhand der Valenzwinkel von einem Oktaeder ableiten. Zwei *cis*-Plätze pro Oktaeder sind nicht mit O^{2-} besetzt. Die Deformation des Oktaederfragments ergibt nahezu ein Tetraeder. Deutlich zu sehen ist die mit KNa_2CuO_2 vergleichbare einseitige und offene Koordination aller Rb -Lagen. Die Alkalimetall-Ionen bilden mit einem Teil der O^{2-} -Ionen eine Schichtstruktur, die erneut durch O-Cu-O-Hanteln verknüpft wird. In Richtung [010] verlaufen spiralförmige Ketten -O-Cu-O-Cu-, die entlang der α -Achse mit weiteren Cu^+ -Ionen zu einem weitmaschigen Cu/O -Gerüst, $^2[Cu_5O_4]$, verbunden sind. Diese Stoffklasse zeigt deutlich einen Schritt in Richtung Dreidimensionalität der O-Cu-O-Hantelverknüpfung, die bisher bei Oxocupraten(I) noch nicht wieder beobachtet wurde.

2.3. Abweichungen von der hantelförmigen O-Cu-O-Koordination

In Abschnitt 2.1.4 wurde über Verbindungen des β - $CuLnW_2O_8$ -Typs berichtet. Hier sei angemerkt, daß eine äl-



tere Arbeit^[38] anhand der Gitterkonstanten von Verbindungen der Formel CuLnW₂O₈ die Isotypie mit α -KNdW₂O₈ feststellte. Die bereits zitierte Literatur^[20, 21] weist ferner auf trikline Verbindungen mit α -LiPrW₂O₈-Struktur hin, wenn Li⁺ durch Cu⁺ ersetzt wird. Kürzlich gelang erstmals die Gewinnung von CuLaW₂O₈- und CuSmW₂O₈-Einkristallein^[39], die Feinheiten im Aufbau und Koordinationsverhalten von Cu⁺ gegenüber O²⁻ offenbarten. In Verbindung mit Abbildung 17 läßt sich die Kristallstruktur von CuLnW₂O₈ (Ln = La und Sm) wie folgt beschreiben: WO₆-Oktaeder (grün) sind über Kanten zu Oktaederviererblöcken verknüpft. Diese Polyanionenbausteine treten isoliert auf. Der dreidimensionale Zusammenhalt der [W₄O₁₆]⁸⁻-Gruppen erfolgt über die Lanthanoid-Ionen (rote Kugeln) und über Cu⁺. Die Kristallchemie der Oxocuprate(I) war bisher stets durch eine mehr oder minder gestreckte Hantel gekennzeichnet. In CuLaW₂O₈ treten Abweichungen von diesem Strukturmerkmal auf; Cu⁺ muß anhand der Abstände (Cu-O = 1.89, 1.95, 2.36, 2.70 Å) eine 2 + 1-Koordination zugeschrieben werden. Diese ist am unteren Bildrand (Abb. 17) trotz perspektivischer Verkürzung gut zu erkennen. Somit wird die für Oxocuprate(I) bisher vorgestellte dominierende hantelförmige O-Cu-O-Koordination in CuLaW₂O₈ durch eine seltene planar-trigonale Koordination ergänzt. In CuSmW₂O₈ deuten die Cu-O-Abstände stärker auf ein deformiertes Oktaeder hin, welches letztendlich aus der Koordination um Li⁺ in α -LiPrW₂O₈ hervorgegangen ist.

Zur geschilderten Problematik des Übergangs hantelförmiger Umgebung von Cu⁺ in Umgebungen mit höheren Koordinationszahlen paßt gut die vor kurzem endgültig aufgeklärte Struktur von Cu₂WO₄^[40, 41]. Den Aufbau dieses Stoffes gibt Abbildung 18 wieder. Die unterschiedlichen Wolframlagen (W(1) = rot, W(2) = grün, W(3) = orange, W(4) = weiß) sind oktaedrisch von O²⁻ koordiniert. Man kann Abbildung 18 entnehmen, daß je zwei Oktaederdoppel zu Viererbaugruppen verknüpft sind, die isoliert im Kristallverband auftreten. Bemerkenswert ist im Blick auf Oxocuprate(I) jedoch die Koordination der Cu⁺-Ionen. Die Cu-O-Abstände weisen auf hantelförmig koordiniertes Kupfer hin, erkennbar an den violetten Bindungen zu O²⁻. Es gibt jedoch auch Lagen, die mit einer 2 + 1-Koordination beschrieben werden können, und zusätzlich solche, die dreifach koordiniert sind. In Abbildung 18 wurden zur Vereinfachung auch die 2 + 1-Polyeder als O-Cu-O-Hanteln dargestellt. Man erkennt die Abweichungen von der Linearität bereits in der Farbgraphik. Die zweifelsfrei dreifach von O²⁻ koordinierten Cu⁺-Positionen sind zur Demonstration der Planarität der CuO₃-Polygone gelb hinterlegt. Cu⁺ ist geringfügig aus der Ebene der drei Sauerstoff-Ionen ausgelenkt.

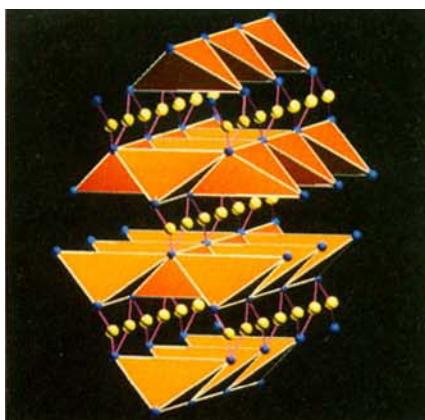
Frei von jeder Diskussion über eine Abweichung von der Hantelgestalt sind solche Verbindungen, die Cu⁺ in tetraedrischer Sauerstoffumgebung zeigen. Als Beispiel sei hier Cu₆Mo₅O₁₈^[42, 43] aufgeführt, dessen Kristallstruktur Abbildung 19 wiedergibt. Die grün gekennzeichneten Polyeder sind Oktaeder um Mo⁶⁺, die Koordinationsphäre um Cu⁺ ist gelb dagegen abgesetzt. Einzelheiten der Polyedervernetzung können der Literatur entnommen werden. Die etwas modifizierte Bruttoformel Cu₄Mo₅O₁₇^[44, 45] führt zu einer Verbindung mit überwiegend tetraedrisch koordinierten Cu⁺-Positionen. Eine Punktlage, Cu(2), ist in diesem Kupfer-Oxomolybdat bereits oktaedrisch von O²⁻ umgeben,

womit über alle bisher beschriebenen Cuprate summiert für Cu⁺-Ionen ein nahezu fließender Übergang von der Koordinationszahl (C.N.) = 2 bis C.N. = 6 beobachtet wurde. Nach der ergänzend hier zitierten Untersuchung an CuNb₃O₈^[46] ist Cu⁺ ebenfalls tetraedrisch koordiniert. Die zuletzt beschriebenen Oxomolybdate und das Oxoniobat CuNb₃O₈, sollten nicht als Oxocuprate(I) bezeichnet werden. In Abschnitt 7 wird auf diesen Gesichtspunkt noch einmal eingegangen. Cu⁺ übernimmt in diesen Stoffen die Rolle eines Kations im anionischen Kristallverband [Mo₅O₁₈]⁶⁻ [Mo₅O₁₇]⁴⁻, [Nb₃O₈]⁻ und tauscht somit das spezifische kristallchemische Verhalten der hantelförmigen Koordination O-Cu-O gegen das untypische der Kationen in salzartigen Verbindungen ein.

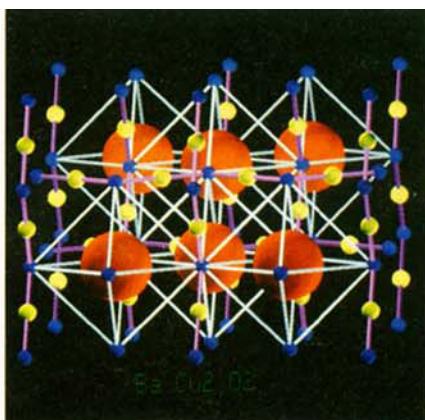
3. Die Kristallchemie gemischtvalenter Oxocuprate(I)/(II)

Gemischtvalente Oxocuprate mit den Oxidationsstufen Cu⁺ und Cu²⁺ waren bis zur Entdeckung des Bleisupraleiters, Pb₂Sr_{2,24}Nd_{0,76}Cu₃O_{8+x}^[47], ohne Bedeutung und nicht Gegenstand der Oxocuprat-Forschung. Bekannt waren Cu₃TiO₄^[48] und das Mineral Paramelaconit, Cu₄O₃^[49], welches in den vierziger Jahren ausführlicher beschrieben wurde^[50]. Erst 37 Jahre später gelang die Strukturaufklärung^[51] dieser komplizierten Substanz, deren Zusammensetzung nach Valenzen des Kupfers geordnet mit Cu₂^ICu₂^{II}O₃ beschrieben werden muß. Wegen der notwendigen Beschränkung der Zahl farbiger Bilder soll hier unter weitgehendem Verzicht auf andere Verbindungen die ungewöhnlich komplizierte Kristallstruktur von Cu₄O₃ wiedergegeben werden. Die Abbildungen 20 und 21 zeigen die Koordination der durch Cu²⁺ und Cu⁺ charakterisierten Teilgitter. An Abbildung 20 ist zu erkennen, daß die Cu²⁺-Ionen quadratisch-planar von O²⁻-Ionen koordiniert sind. Es verlaufen vertikal und horizontal eindimensional-unendliche Ketten kantenverknüpfter CuO₄-Quadrate, die an den Kreuzungspunkten über einen gemeinsamen Sauerstoffpartner zu einem lokalen dreidimensionalen Gerüst vernetzen. Abbildung 21 reduziert dieses dreidimensionale Netz auf die violett gezeichneten Bindungen Cu²⁺-O²⁻. Zusätzlich eingezeichnet sind jedoch die Lagen von Cu⁺ (grün) und dessen hantelförmige Koordination (gelbe Bindungen). Man erkennt, daß das weitmaschige [Cu₂^{II}O₃]²⁻-Gerüst durch eindimensionale Zickzack-Ketten aus O-Cu-O-Hanteln aufgefüllt wird. Das Wesentliche an dieser Struktur eines binären Oxids ist die kristallchemische Trennung zweier Oxidationsstufen, ohne erkennbare Valenzfluktuationen, wie sie bei anderen Übergangsmetallen häufig vorkommen. Die Kompliziertheit des Aufbaues dieses bisher synthetisch nicht zugänglichen Oxids Cu₄O₃ gibt Abbildung 22 für alle Atomlagen wieder.

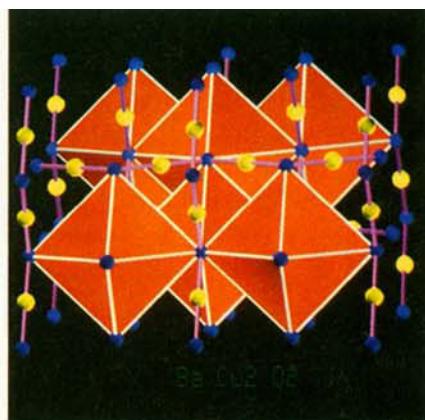
Bei Experimenten in Richtung thalliumhaltiger Supraleiter wurde die Verbindung TlCu₂O₂^[52] entdeckt. Hierbei handelt es sich um Tl⁺Cu^{II}Cu^{II}O₂ mit den kristallchemisch interessanten Tl⁺-Ionen. Tl⁺ zeigt auch in TlCu₂O₂ den erwarteten lone-pair-Effekt^[53]. Abbildung 23 gibt den Aufbau und die Koordination aller beteiligten Metall-Ionen wieder. Es ist deutlich zu erkennen, daß in der gewählten Darstellung gewellte Ketten aus planaren Cu-O-Polyedern (über Kanten verknüpft) in horizontaler Richtung verlaufen. Die quadratischen Polygone sind gelb umrandet. Dies ist die



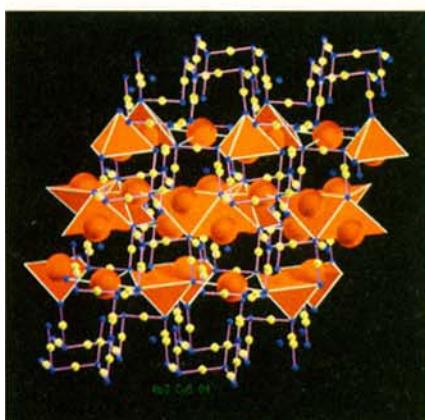
13



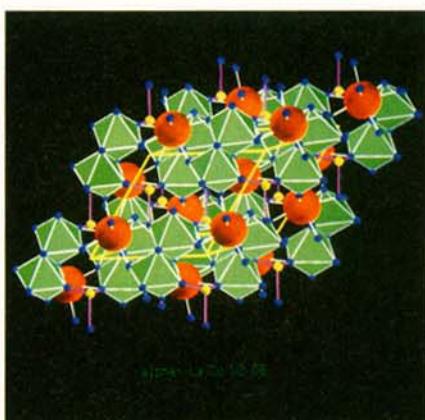
14



15



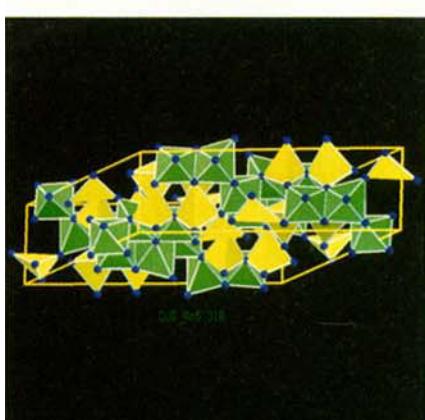
16



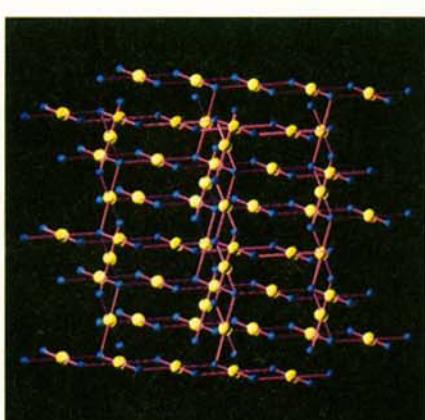
17



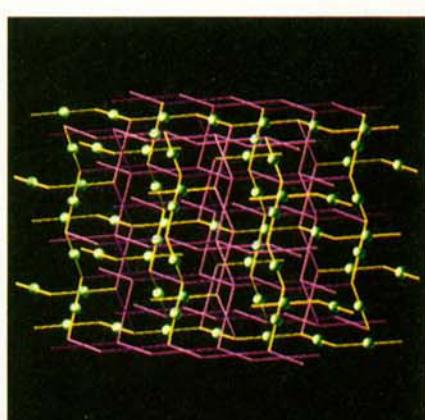
18



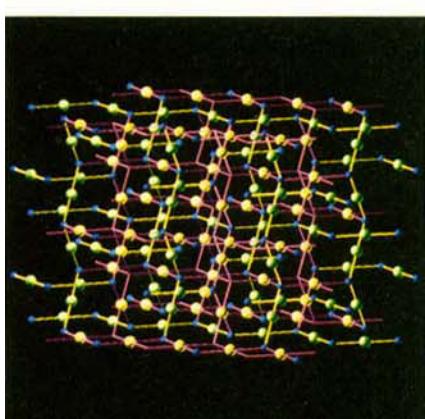
19



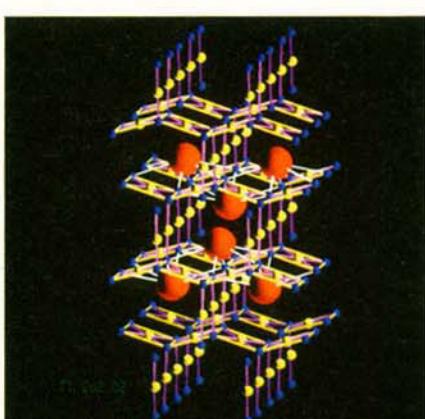
20



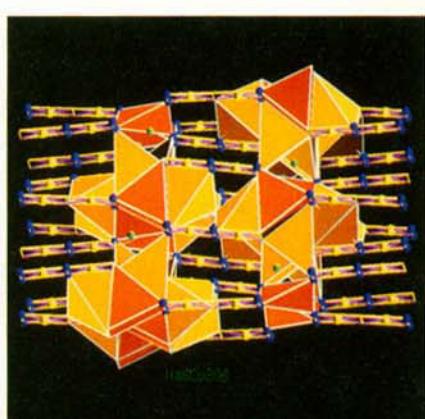
21



22



23



24

Koordinationssphäre von Cu^{2+} . In vertikaler Richtung werden diese isolierten ${}^1\text{a}[\text{CuO}_2]$ -Ketten durch hantelförmig koordinierte Cu^+ -Ionen querverknüpft. Den endgültigen Zusammenhang in der dritten Dimension schaffen die Tl^+ -Ionen (gezeichneter Radius 1.0 Å). In Abbildung 23 entsteht der Eindruck, Tl^+ sei in eine Tunnelstruktur eingelagert. Dies trifft jedoch nicht zu, sondern es ist aktiver Partner der dreidimensionalen Vernetzung. Zu erkennen ist, daß sich die Tl^+ -Ionen eng an die planaren CuO_4 -Ketten anschmiegen, so daß für die s^2 -Elektronenpaare hinreichend Platz vorhanden ist. Angemerkt sei noch, daß die Abbildung 23 Tl^+ nur im Bereich einer Elementarzelle, die Cu/O-Koordination jedoch weit darüber hinaus gezeichnet wurde.

Während der Niederschrift und nach Abschluß der grafischen Darstellung der Bilder wurde mir eine Arbeit^[54] bekannt, die zwei neue gemischvalente Oxocuprate des Lithiums beschreibt: (A) LiCu_2O_2 und (B) LiCu_3O_3 . Beide Stoffe zeigen mit TlCu_2O_2 große Ähnlichkeit im Aufbau. Cu^+ ist hantelförmig koordiniert, O-Cu-O-Baugruppen sind in (A) und (B) in quadratischen Netzen angeordnet. Cu^{2+} ist planar durch vier O^{2-} koordiniert, wobei ein Kupfer, Cu (2), in Stoff (B) innerhalb der Sauerstoffebene, ein zweites Cu (3), außerhalb liegt. Ein vom Abstand (2.41 Å) noch hinzurechnbarer fünfter O^{2-} -Nachbar ergänzt die Cu (2)-Koordination zu einer tetragonalen Pyramide. Dieses Polyeder wird bei den Oxocupraten(II) in Abschnitt 5 mehrfach vorgestellt. Der charakteristische Unterschied zwischen (A) und (B) betrifft die Besetzung der Punktlagen mit Lithium und Kupfer. In (A) besetzen Li^+ und $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ definierte Plätze, während in (B) die Kupferlagen Cu (2) und Cu (3) statistisch mit Li^+ aufgefüllt sind. Erwähnt sei schließlich, daß seit langem eine $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ -Verbindung der Formel $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ ^[55] existiert, deren Struktur jedoch unbekannt ist.

4. Die Kristallchemie der Oxocuprate(III)

Entgegen der Logik, die Oxocuprate in aufsteigender Oxidationszahl abzuhandeln, werden die wenigen Beispiele für Oxocuprate(III) hier vorgezogen. Der Grund hierfür ist, daß nur Cu^{3+} (ein d^8 -Ion) entsprechend seiner Elektronenkonfiguration das Prinzip der planar-quadratischen Koordination durch Sauerstoff konsequent einhält. Es ist somit zunächst einfacher, die ausschließlich planaren CuO_4 -Bausteine in Festkörpern zu betrachten und erst danach in die uneinheitliche Kristallchemie der Oxocuprate(II) vorzudringen.

4.1. Isolierte Doppelquadrate aus planaren Baugruppen

Das einzige bekannte Beispiel für ein Oxocuprat mit isolierten Cu_2O_6 -Doppelquadrate ist $\text{Na}_6\text{Cu}_2\text{O}_6$ ^[56]. Abbildung 24 hebt in Form gefüllter roter und gelber Polyeder die Koordination von Na (1), (2), (5) und (6) hervor. Da zur Zeit der Niederschrift noch keine transparenten Farben auf der Graphic-Workstation zur Verfügung standen, wurden zum besseren Einblick in die Kristallstruktur Na (3) und Na (4) als Kugeln (grün, Radius 0.2 Å) angedeutet. Die Polyeder um Na^+ können als verzerrte Tetraeder (Na (2), Na (6)), als

Oktaeder (Na (1), (3), (4)) und als trigonales Prisma (Na (5)) beschrieben werden. Für die Kristallchemie der Oxocuprate(III) ist die in das Na/O-Gerüst eingelagerte isolierte Cu_2O_6 -Baugruppe von großer Bedeutung. Es ist exakt jene Konfiguration, die bei den Elektronenmangelverbindungen wie AuCl_3 – als Schulbeispiel für die Aufhebung des Elektronenmangels durch Dimerisierung (Au_2Cl_6) – gelehrt wird. Man beachte, daß die Abweichungen von der Planarität gering sind und in Abbildung 24 zur Veranschaulichung die Cu/O-Sphäre über den Bereich der Na/O-Polyeder hinaus gezeichnet wurde.

4.2. Isolierte Ketten aus planaren Baugruppen

Oxocuprate(III) mit ${}^1\text{a}[\text{CuO}_2]$ -Ketten gibt es bisher nur bei den Alkalimetallcupraten. NaCuO_2 ^[55] und KCuO_2 ^[57] wurden bereits in den fünfziger Jahren synthetisiert. Die Strukturaufklärung gelang über ein Jahrzehnt später. Als Beispiel sei hier zuerst NaCuO_2 ^[58] vorgestellt. Abbildung 25 hebt die rot gekennzeichneten NaO_6 -Oktaeder hervor, die, wie bei den Delafossiten (vgl. Abb. 6) über Kanten zu zweidimensionalen Schichten verknüpft sind. Zwischen die Schichten eingelagert ist Cu^{3+} in einer Weise, aus der eine quadratisch-planare O^{2-} -Umgebung resultiert. Die Kantenverknüpfung planarer Baugruppen führt zu eindimensionalen Ketten (Abb. 25). Man kann erkennen, daß die ${}^1\text{a}[\text{CuO}_2]$ -Ketten starr an die NaO_6 -Oktaeder gekoppelt sind, d.h. der Cu-Cu-Abstand von 2.75 Å ist auch der Na-Na-Abstand innerhalb der Oktaederschichten. Die Kopplung der Ketten an die Oktaeder ist offenbar der Grund dafür, daß KCuO_2 , RbCuO_2 und CsCuO_2 diese Struktur nicht bilden können.

KCuO_2 ^[59] weicht dem Zwang gleicher Cu-Cu- und K-K-Abstände aus, indem es die in Abbildung 26 dargestellte Kristallstruktur aufbaut. K^+ ist von O^{2-} trigonal-prismatisch koordiniert (rote Polyeder). Das Wesentliche der Verknüpfung von KO_6 -Prismen untereinander besteht jedoch darin, daß auf ein mit K^+ -Ionen gefülltes Prisma ein leerer folgt. Bei gleichen Cu-O-Abständen wie in NaCuO_2 ergibt sich der gleiche Kettenaufbau; dennoch sind in KCuO_2 , RbCuO_2 und CsCuO_2 durch die leeren trigonalen Prismen die Abstände der Alkalimetall-Ionen untereinander wesentlich länger. Erwähnt sei eine neuere Arbeit über Neutronenbeugung an NaCuO_2 und KCuO_2 ^[60], die zur gleichen Kristallchemie führt. Interessant ist der Vergleich^[60] mit NaCoO_2 ^[61], einem Vertreter des $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Typs, der verständlich wird, wenn man die planaren CuO_4 -Polygone (4 × 1.85 Å) durch zwei extrem weit entfernte O^{2-} -Nachbarn (3.15 Å) zu einem Oktaeder ergänzt.

Na_3CuO_3 ^[62] zählt ebenfalls zu den kationenreichen Oxocupraten. Da jedoch neuerdings eine monokline β -Form^[56] gefunden wurde, ist die Diskussion um diese Verbindung wieder offen. Denkbar ist auch ein gemischvalentes Cuprat(II)/(III) der Formel $\text{Na}_{12}\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{III}}_2\text{O}_{11}$ ^[56].

Abschließend sei auf $\text{TlSr}_2\text{CuO}_5$ ^[63] hingewiesen, welches unter Berücksichtigung der Cu-O-Abstände (4 × 1.88, 2 × 2.49 Å) ein gestrecktes Oktaeder aufweist. Dies erscheint bezüglich der Oxidationsstufe des Kupfers (Cu^{3+}) unplatabel. Sollte sich die Struktur bestätigen, läge hier ein Beweis vor, daß Cu^{3+} von der strikten Planarität abweichen und seine valenzspezifische Kristallchemie verlieren kann.

5. Die Kristallchemie der Oxocuprate(II)

Dieses bewußt zurückgestellte Kapitel behandelt die Vielfalt der Koordinationsformen von Cu^{2+} . Als Leitfaden werden die Koordinationspolyeder um Kupfer gewählt. Aus Platz- und Kostengründen müssen die vielen Beispiele mit Cu^{2+} in geschlossenen Koordinationspolyedern auf ein Minimum reduziert werden.

5.1. Isolierte planare Baugruppen

Eines der ersten Oxocuprate(II) mit isolierten quadratisch-planaren Baugruppen war Bi_2CuO_4 ^[64, 65]. Abbildung 27 zeigt, daß parallel zur a/a -Ebene der tetragonalen Elementarzelle CuO_4 -Quadrat angeordnet und längs [001] gestapelt sind. Gelb gezeichnet ist auch hier die Umrandung der CuO_4 -Quadrat. Wie bei Kolumnarstrukturen der planar koordinierten Ionen Ni^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} sind längs der Stapelrichtung die CuO_4 -Quadrat um 45° gegeneinander verdreht. Die rot hervorgehobenen Bi^{3+} -Ionen verknüpfen die isolierten planaren CuO_4 -Bausteine zum dreidimensionalen Kristallverband. Abbildung 28 demonstriert, in welcher Weise Bi^{3+} koordiniert wird. Bedingt durch das s^2 -Elektronenpaar ist eine Flanke der Bismutkoordination offen; die inerten Elektronenpaare erstrecken sich je zur Mitte eines Tunnels, der aus vier Stapeln von CuO_4 -Polygonen gebildet wird.

Eine weitere Stoffgruppe mit isolierten planaren und quadratischen Baugruppen sind Verbindungen der Formel $\text{Ba-CuLn}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln} = \text{La-Nd}$)^[66-68]. Diese bestehen aus einem Gerüst trigonaler Prismen von O^{2-} um Ln^{3+} (zwei Rechteckflächen sind überdacht) und einer würfelförmigen Koordination um Ba^{2+} . Die Abbildungen 29 und 30 geben die komplette Kristallstruktur wieder. Im erstgenannten Bild sind die BaO_{8+2} -Polyeder offen gezeichnet mit roten Kugeln für Ba^{2+} etwa in der Größe von 80 % des Tabellenwerts^[24] des Ba^{2+} -Ionenradius. In Abbildung 30 sind die Ba/O -Polyeder (rot) geschlossen und die trigonalen Prismen um Ln^{3+} (grüne Kugeln) offen gelassen. Beide Bilder zeigen, daß die gelb umrandeten CuO_4 -Quadrat isoliert voneinander im Kristallverband auftreten. In Abschnitt 6.1 wird an anderen Verbindungen der Formel $\text{BaCuLn}_2\text{O}_5$ vorgeführt, daß ab $\text{Ln} = \text{Samarium}$ in Richtung der schweren Lanthanoide eine neue Struktur erscheint, die keine planar koordinierten Cu^{2+} -Ionen aufweist.

Ein drittes Beispiel für isolierte planare Baugruppen ist CuTa_2O_6 ^[69, 70]. Abbildung 31 illustriert den Aufbau dieser Verbindung. Um die Anordnung der planaren Baugruppen von O^{2-} um Cu^{2+} gut erkennen zu können, wurde der Cu/O-Bereich weit über die Grenzen einer Elementarzelle hinaus erweitert. Es ist trotz der verzeichnenden Perspektive zu erkennen, daß auf jeder der drei Raumrichtungen CuO_4 -Quadrat senkrecht stehen. In Verbindung mit den rot gezeichneten TaO_6 -Oktaedern, die eine verzerrte Perowskit-Teilstruktur bilden, kann der Aufbau anhand Abbildung 31 wie folgt verstanden werden: Je ein CuO_4 -Quadrat verknüpft zwei Oktaederecken des stark deformierten Oktaedergerüsts. Durch die Deformation der idealen Perowskit-Anordnung werden große und kleine Lücken gebildet. Die große Lücke ist generell nicht besetzt, womit das Fehlen

eines Teilchens in der Bruttoformel $\text{Cu}\square\text{Ta}_2\text{O}_6$ ($\square = \text{Lücke}$) der Perowskite erklärt ist.

Die letzte zu beschreibende Verbindung mit isolierten CuO_4 -Quadraten, $\text{CaCu}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ ^[71], zeigt eine verblüffende Verwandtschaft zu CuTa_2O_6 . Durch folgende formale Betrachtung der Summenformeln läßt sich die Ähnlichkeit der Kristallchemie beider Stoffe leicht verstehen: Eine Verdopplung der Formel $\text{Cu}\square\text{Ta}_2\text{O}_6$ unter Einbeziehung der unbesetzten großen Lücke (\square) im Perowskit-Gitter ergibt $\text{Cu}_2\square_2\text{Ta}_4\text{O}_{12}$. Werden vier Ta^{5+} durch vier Ge^{4+} ersetzt, muß das Defizit an vier positiven Ladungen kompensiert werden. Dies geschieht durch ein Ca^{2+} - und ein Cu^{2+} -Ion. Die chemische Zusammensetzung unter Auffüllung der Lücken im Perowskit-Gerüst lautet dann $\text{Cu}_2(\text{Ca}, \text{Cu})\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Betrachten wir Abbildung 32, so spiegelt sie das soeben Ausgeführte wider. $\text{CaCu}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ enthält alle kristallchemischen Bauelemente von CuTa_2O_6 , zuzüglich der Auffüllung der Lücken im Perowskit-Gitter. Das Kippen der grün gezeichneten GeO_6 -Oktaeder (Abb. 32) erzeugt deformierte Lücken in der Mitte und an den Ecken der Elementarzelle, die mit den rot hervorgehobenen Ca^{2+} -Ionen aufgefüllt sind. Die zweite Art Lücken in der Bruttoformel $\text{Cu}_2\square_2\text{Ta}_4\text{O}_{12}$ ist mit Cu^{2+} derart besetzt, daß die einander zugeneigten Oktaederspitzen die Eckpunkte der planaren CuO_4 -Baugruppe bilden.

5.2. Einfachketten aus isolierten planaren Baugruppen

Das erste und bisher einzige Alkalimetallocuprat(II), Li_2CuO_2 , wurde 1943 erstmals erwähnt und später als hellbraunes Pulver beschrieben^[55, 72, 73]. Knapp zehn Jahre nach dem ersten Strukturvorschlag wurden Einkristalle erhalten^[74], die eine komplette Röntgenstrukturanalyse ermöglichen. Der alte, auf Pulverdaten basierende Strukturvorschlag war im Prinzip richtig; der Aufbau dieser Verbindung ist in Abbildung 33 wiedergegeben. Die rot gezeichneten, in Schichten angeordneten LiO_4 -Tetraeder werden durch isolierte Ketten kantenverknüpfter CuO_4 -Quadrat verbunden. Die planaren Polygone um Cu^{2+} sind wie bei NaCuO_2 oder KCuO_2 (Abb. 25, 26) über Kanten verknüpft. Die jüngste Untersuchung mit Neutronenbeugung an Li_2CuO_2 ^[75, 76] betrifft die magnetische Struktur. Unterhalb 10 K beobachtet man eine antiferromagnetische Ordnung, d.h. eine antiparallele Einstellung der Momente von Cu^{2+} in 0, 0, 0 und $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, senkrecht zur c -Achse.

Abschließend sei zu diesem Abschnitt erwähnt, daß isolierte Ketten kantenverknüpfter CuO_4 -Quadrat auch an Phasen der Zusammensetzung $\text{M}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{38-\alpha}$ beobachtet wurden^[179], worauf früher ausführlicher eingegangen wurde^[61].

An den Erdalkalimetallocupraten(II) Ca_2CuO_3 ^[77] und Sr_2CuO_3 ^[78] wurden erstmals eckenverknüpfte, isolierte Ketten aus CuO_4 -Quadraten gefunden. Bei Versuchen, Supraleiter vom Bismuttyp zu präparieren, fielen zufällig Einkristalle von Ca_2CuO_3 an, die zu einer Nachuntersuchung der Kristallstruktur verwendet wurden^[79]. Den typischen Aufbau dieses Strukturtyps gibt Abbildung 34 wieder. Man erkennt rot gezeichnete trigonale Prismen, die O^{2-} um Ca^{2+} bzw. Sr^{2+} bildet. Eine der Rechteckflächen ist von einem siebten O^{2-} -Ion überdacht. Durch Verknüpfung der Prismenlängskanten entsteht aus vier MO_6 -Prismen ein quadra-

tischer Tunnel, der auf dem Niveau der Prismendreiecksflächen jeweils mit Cu^{2+} aufgefüllt ist. Der siebte Koordinationspartner der Erdalkalimetalle bewirkt die Querverknüpfung zu parallel dazu verlaufenden Prismendoppelketten. In Abbildung 34 sind die CuO_4 -Quadrate aus didaktischen Gründen wieder gelb umrandet.

Die bisher beschriebenen, isolierten und gestreckten Ketten aus planaren CuO_4 -Quadraten werden in Verbindung des Typs $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ durch eine Kombination beider Verknüpfungsmuster (Ecke und Kante) erweitert. Dieser an $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ^[80, 81] gefundene Bautyp wurde später mit Einkristalluntersuchungen an $\text{Ln} = \text{Ho} - \text{Lu}$ ^[82], Sc ^[83] und Y ^[84] bestätigt und bezüglich der Kupferkoordination präzisiert. Abbildung 35 zeigt die räumliche Verknüpfung eines Oktaedergerüsts aus LnO_6 -Oktaedern in gelber Farbe. Stäbe aus kantenverknüpften Oktaedern vernetzen über Ecken zu einer Gerüststruktur mit weitmaschigen elongierten Sechsettunnels. Die Tunnelabmessung ist so groß, daß zwei eingelagerte Cu^{2+} -Ionen mit den Sauerstoff-Tunnelnachbarn ein kantenverknüpftes Cu_2O_6 -Doppelquadrat bilden. Diese den Doppelquadrate in $\text{Na}_6\text{Cu}_2\text{O}_6$ (Abb. 24) ähnliche Baugruppe bildet über zwei diagonale Ecken eindimensionale Bänder (vgl. Abb. 35). Auch hier sind die CuO_4 -Quadrate gelb eingefasst. Der gewählte Blick auf die ${}^4[\text{Cu}_2\text{O}_5]$ -Ketten läßt aber nicht erkennen, daß die einzelnen CuO_4 -Polygone in sich tordiert sind. Dies bedeutet nicht nur eine grobe Abweichung von der Planarität, sondern verändert das Koordinationspolyeder von Cu^{2+} , worauf in Abschnitt 5.7 eingegangen wird.

5.3. Doppelketten aus planaren Baugruppen

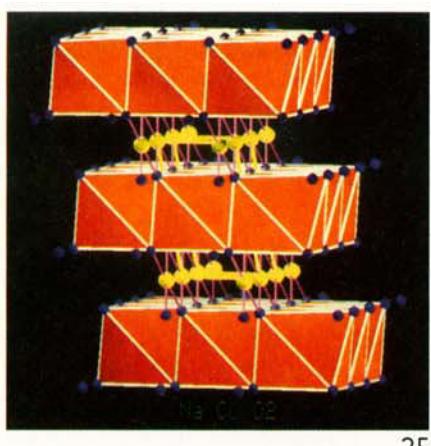
Der Grad der Vernetzung von quadratisch-planaren CuO_4 -Polygonen ist in den Doppelketten von SrCuO_2 ^[85] höher als bisher betrachtet. Diese Zusammenhänge veranschaulicht Abbildung 36. Im direkten Vergleich mit Abbildung 34 erkennt man, daß die rot gezeichneten Polyeder um Sr^{2+} (einfach überdachte trigonale Prismen) sehr ähnlich verknüpft sind. An einer der Längskanten erfolgt jedoch eine Trennung, die durch eine Cu/O-Doppelkette überbrückt wird (gelbe Umrandung der CuO_4 -Quadrate). Die planaren und isolierten Doppelketten können aus zweifach kantenverknüpften Cu_2O_4 -Bausteinen zusammengesetzt werden. Es gibt noch weitere strukturelle Zusammenhänge zwischen Sr_2CuO_3 und SrCuO_2 , die früher ausführlich diskutiert wurden^[6].

Alle eigenen präparativen Versuche, eine zu SrCuO_2 isotypie Verbindung CaCuO_2 herzustellen, schlugen fehl. Berichte über die Synthese von CaCuO_2 ^[86] bei 850°C erwiesen sich offenbar als Irrtum^[87]. Wieder im Zusammenhang mit der Supraleiterforschung wurde im System Erdalkalimetalloxid-Kupferoxid eine Phase $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$ ^[88] mit eigener Kristallstruktur entdeckt. Unabhängig davon fanden andere Autoren eine weitere, fast strontiumfreie Phase $\text{Ca}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{CuO}_2$ ^[87], die ihrer Zusammensetzung nach der reinen Verbindung CaCuO_2 am nächsten kommt. Das überraschende Ergebnis beider Arbeiten beweist erneut den Ideenreichtum der Natur. Zum Verständnis des Aufbaus von $\text{Ca}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{CuO}_2$ stelle man sich einen Perowskit $\text{CaM}^{\text{IV}}\text{O}_3$ vor, in welchem das vierwertige Ion M durch Cu^{2+} ersetzt wird. Dies bedeutet automatisch den Verlust eines Sauerstoff-

Ions pro Formeleinheit. Wird Sauerstoff auf einer und nur auf einer Kante der kubischen Perowskit-Struktur entfernt, bedeutet dies eine planare Umgebung für das auf der Position M^{4+} befindliche Cu^{2+} -Ion. Es entstehen planare Netze aus CuO_4 -Quadraten, wie sie im folgenden Abschnitt beschrieben werden.

5.4. Netze aus planaren Baugruppen

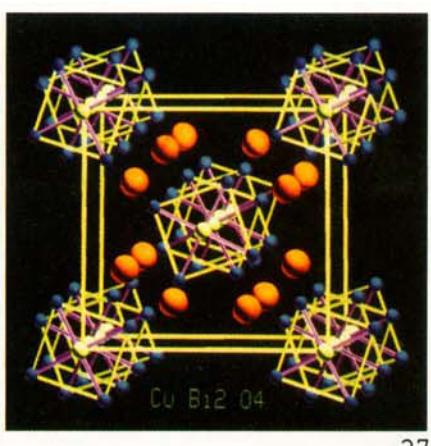
Wie am Ende des vorhergehenden Abschnitts gezeigt wurde, kristallisiert $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ ($x \approx 0.09 - 0.14$) mit einer gestörten Perowskit-Struktur unter Bildung parallel zueinander angeordneter Netze vom Typ ${}^2[\text{CuO}_2]$. Eines der relativ lange bekannten Oxocuprate(II) mit Netzstruktur (über alle Ecken verknüpfte planar-quadratische CuO_4 -Polygone) ist Nd_2CuO_4 ^[89]. Ursprünglich wurde davon ausgegangen, daß die Oxometallate der Zusammensetzung Ln_2CuO_4 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$) zum K_2NiF_4 -Typ gehören^[90 - 92], d.h. mit oktaedrisch koordiniertem Cu^{2+} kristallisieren. Den inzwischen für diese Stoffgruppe akzeptierten Aufbau, der nur entfernt mit der K_2NiF_4 -Struktur verwandt ist, geben die Abbildungen 37 und 38 wieder. Ein markantes Strukturmerkmal ist das zweidimensional-unendliche Cu/O-Netz, welches besonders in der Mitte von Abbildung 37 gut zu erkennen ist. Die CuO_4 -Quadrate sind gelb umrandet. Man beachte, daß jeder zweite quadratische Platz in diesem Sauerstoffpunktmuster unbesetzt bleibt. Zentral über diesen offenen Quadraten ist Nd^{3+} angeordnet (rote Kugel). Durch den Wechsel vom K_2NiF_4 - zum Nd_2CuO_4 -Typ wird auch die Koordinationssphäre der großen Ionen (hier Nd^{3+}) verändert. Kann man diese im K_2NiF_4 -Typ als einfach überdachtes quadratisches Antiprisma beschreiben, so ist sie im Nd_2CuO_4 -Typ praktisch würzelförmig. In Abbildung 38 erkennt man, daß die planaren Cu/O-Netze durch flächenverknüpfte Doppelwürfel verbunden werden. Nd^{3+} weicht aus dem Würfelmittelpunkt aus, um die Nd-Nd-Abstände zu vergrößern. Abbildung 38 macht auch deutlich, daß in Richtung der langen Achse über und unter jedem planaren CuO_4 -Polyeder ein leerer Würfel aus acht O^{2-} verbleibt. Spätere Versuche zur Abgrenzung des Nd_2CuO_4 -Typs vom La_2CuO_4 -Typ mit nicht planar koordiniertem Kupfer^[93, 94] zeigen, daß ab Ionenradius Ce^{3+} bis zur Größe des Ions Gd^{3+} die in den Abbildungen 37 und 38 wiedergegebene Kristallstruktur mit planar koordiniertem Kupfer gebildet wird. Bemerkenswert ist auch, daß $\text{Nd}_2(\text{Cu}, \text{Ni})\text{O}_4$ ^[95] wiederum oktaedrisch koordinierte Cu^{2+} - und Ni^{2+} -Ionen aufweist, obwohl Ni^{2+} mit d^8 -Konfiguration für planare Koordination prädestiniert ist. Als jedoch entdeckt wurde, daß $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ^[96] auch supraleitende Eigenschaften hat, wurden viele Kristallstrukturen von Phasen der Zusammensetzung $\text{Nd}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ausführlich studiert und dabei eine weitere (in der Literatur mit T'' oder T^* bezeichnet) beobachtet^[97]. Das bemerkenswerte Ergebnis dieser Forschungsarbeiten war die Erkenntnis, daß die T'' - bzw. T^* -Phase modifizierte Bauelemente aus den Kristallstrukturen von La_2CuO_4 und Nd_2CuO_4 enthält. Die oktaedrische bzw. planare Kupferkoordination wechselt partiell in eine tetragonal-pyramidal. Die T^* -Phase wurde mit Neutronenbeugung untersucht^[98, 99] und wird in einem zusammenfassenden Beitrag^[100] mit den bereits bekannten Stoffen $\text{La}_2\text{CuO}_4 = \text{T}-\text{Phase}$ und $\text{Nd}_2\text{CuO}_4 = \text{T}'-\text{Phase}$ diskutiert.



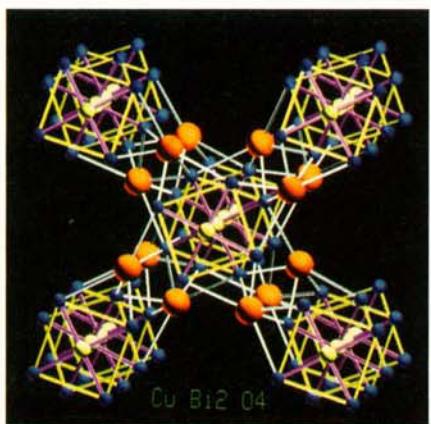
25



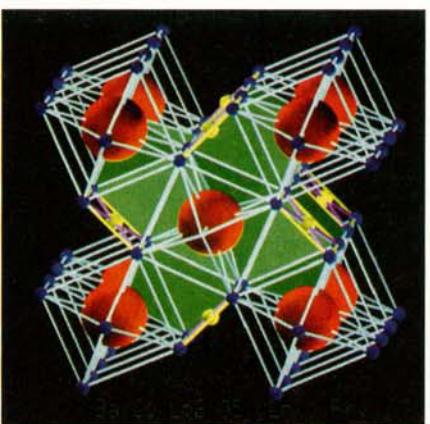
26



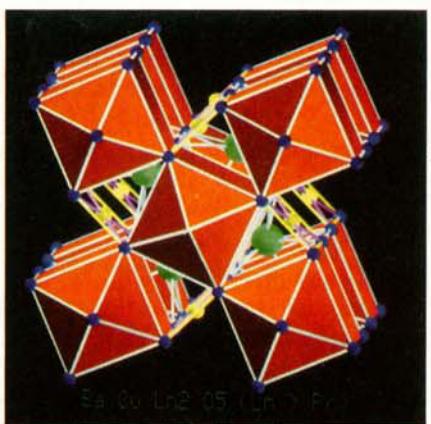
27



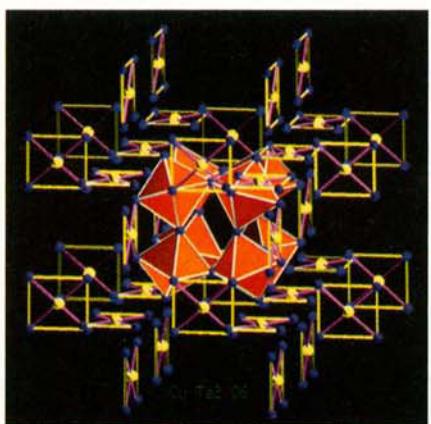
28



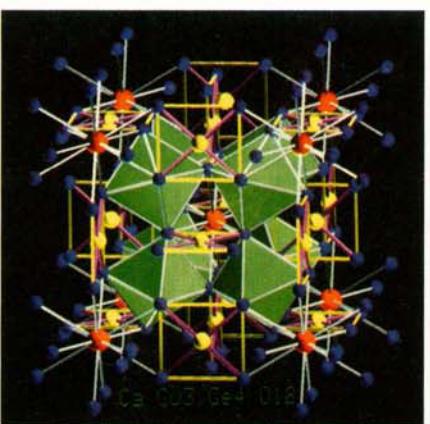
29



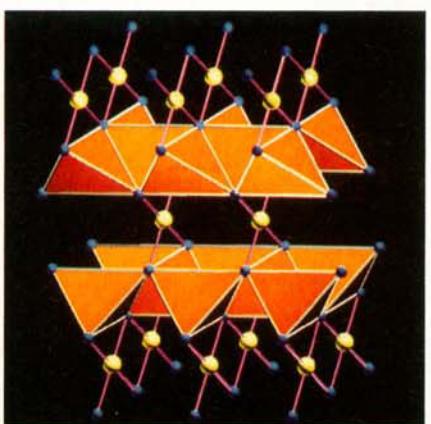
30



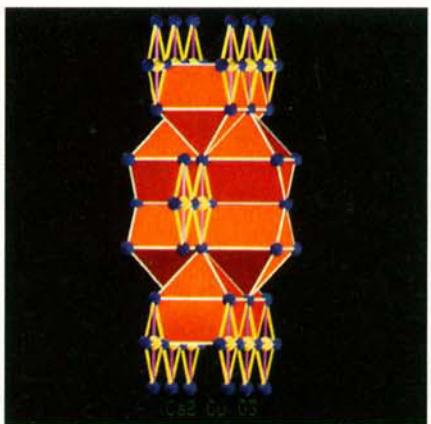
31



32



33



34



35



36

Netze aus planaren Baugruppen sind häufig, jedoch nicht immer planar aufgebaut. Ein gutes Beispiel für gewellte Netze aus planaren CuO₄-Polygonen bilden die Stoffe CaCu₂O₃^[101], MgCu₂O₃^[102] und das soeben hergestellte CoCu₂O₃^[103]. An CaCu₂O₃ wurden kürzlich auch die Leitfähigkeit und die magnetischen Eigenschaften gemessen^[104]. Abbildung 39 zeigt, wie NaO₆-Oktaeder (rot) in schwungvoll gewellte Cu/O-Netze eingelagert sind. Man erkennt an der Oberkante dieser Abbildung, daß die jeweils offenen O₄-Quadrate im Cu/O-Polyedernetz durch eine Oktaederfläche überbrückt werden. Beim Wechsel zu kleineren Ionen (Mg²⁺, Co²⁺) erhöht sich die Deformation der Cu/O-Netze^[103]. Es gelang erstaunlicherweise nicht, Mischkristalle zwischen CaCu₂O₃ und MgCu₂O₃ zu erhalten. Diese wären von Bedeutung, um die Koordinationssphäre von Cu²⁺ in Abhängigkeit vom M²⁺-Ion zu studieren. An den bisher bekannten reinen Verbindungen ist beobachtbar, daß die in CaCu₂O₃ weit entfernten O²⁻-Nachbarn der Cu²⁺-Ionen näher heranrücken, wenn Ca²⁺ durch Mg²⁺ ersetzt wird. In MgCu₂O₃ und CoCu₂O₃ muß anhand der Abstände Cu-O den Cu²⁺-Ionen eine gestreckt oktaedrische 4 + 2-Koordination zugeschrieben werden. Erstaunlich ist die soeben gelungene Mischkristallbildung Ca_{1-x}Co_xCu₂O₃^[103], die erkennen läßt, daß die Verformung der Cu/O-Netze nicht linear mit dem Radius von M²⁺ verläuft. Der für Supraleiter allerdings interessante Fall eines planaren Kupfer-Sauerstoff-Gerüsts ist somit bei Verbindungen des Typs Ca_{1-x}M_xCu₂O₃ nur in Richtung größerer Ionen (M = Sr²⁺, Ba²⁺) zu erwarten. Leider steht hier einem erfolgreichen Austausch von Ca²⁺ die höhere Bildungstendenz von SrCuO₂, Sr₂CuO₃ und BaCuO₂ im Wege.

Die Phase Bi_{0.31}Ca_{5.64}Sr_{4.05}Cu₁₇O₂₉, hier kurz mit M₁₀Cu₁₇O₂₉ bezeichnet^[105], ist ein Musterbeispiel für fließende Übergänge bei der Bildung von Koordinationspolyedern um Cu²⁺. In Abbildung 40 ist die komplizierte Struktur dieser Phase auf die Cu/O-Koordination reduziert. Planare Baugruppen sind zum besseren Verständnis gelb umrandet. Der Aufbau von M₁₀Cu₁₇O₂₉ ist durch die in diesem Abschnitt vorgestellten planaren Netze von quadratisch koordinierten Cu²⁺-Ionen und isolierten Ketten (Abschnitt 5.2) gekennzeichnet. Der interessante Punkt betrifft jedoch die Torsion einiger CuO₄-Quadrate in äquidistanter Abfolge entlang der Ketten. Diese Verdrehung aus der Planarität bildet den gleitenden Übergang von planarer zu tetraedrischer Koordination.

5.5. Planare Baugruppen zu Polyedern ergänzt

Die bisherige Darstellung der Kristallchemie von zweiwertigem Kupfer war durch planare Koordination von Cu²⁺ durch O²⁻ gekennzeichnet. Dies ist jedoch, wie die folgenden Beispiele zeigen, nicht das allein typische Erscheinungsbild des Kupfers im Oxocupraten(II).

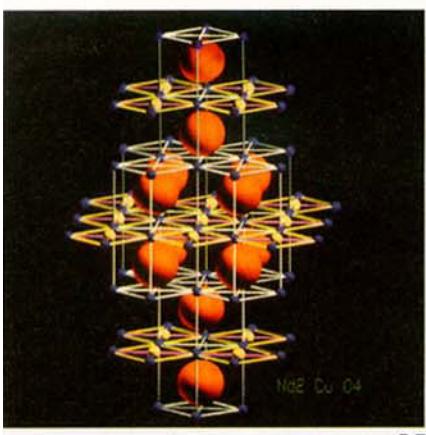
Bei Experimenten zur Synthese von Sr₂CuO₂ aus SrCO₃ und CuO wurde eine Verbindung Sr₂CuO₂(CO₃)^[106] erhalten. Die kristallchemischen Besonderheiten hebt Abbildung 41 hervor. Zunächst erkennt man wieder die alternierend mit Cu²⁺ besetzten netzförmigen, quadratischen Anordnungen von O²⁻. Auch hier liegen die rot gezeichneten Sr²⁺-Ionen jeweils über den leeren Quadraten. Die Mitte der Abbildung 41 zeigt zusätzlich einen Igel aus O²⁻ (blau) um Kohlenstoff

(grün). Dies ist die eingelagerte CO₃²⁻-Gruppe. Zu verstehen ist diese auf den ersten Blick ungewöhnliche Koordination des Kohlenstoffs nur unter der Annahme statistischer Orientierungen der CO₃²⁻-Gruppe im Raum. Die gegenüber der üblichen Kugelgröße für Sauerstoff wesentlich kleiner gezeichneten O²⁻ in der CO₃-Gruppe sollen die statistische Unterbesetzung dieser Sauerstoffpositionen charakterisieren. Zu erkennen ist ferner, daß eine etwas dicker gezeichnete Sauerstofflage im Mittel häufiger besetzt ist als die übrigen acht. Es ist jene Punktlage, die die planaren CuO₄-Polygone zu einem gestreckten Oktaeder ergänzt. Es muß somit angenommen werden, daß neben planaren CuO₄-Polygonen im Mikrobereich auch oktaedrische CuO₆-Polyeder auftreten.

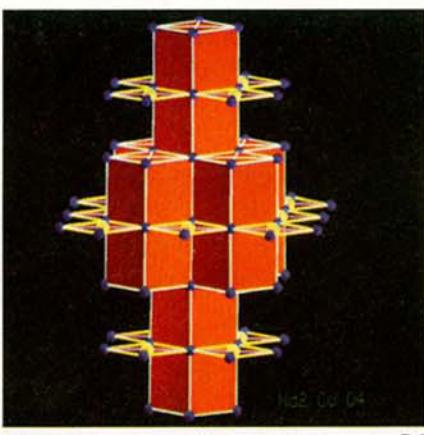
Eine ähnliche Kristallchemie, wie soeben beschrieben, zeigt Cu²⁺ in den Halogeno-Oxocupraten(II). Aufgeführt seien hier Ba₂Cu₃O₄X₂ mit X⁻ = Cl⁻^[107] und ~ Br⁻^[108] und Sr₂Cu₃O₄X₂ mit X⁻ = Cl⁻^[109] und Br⁻^[110]. Abbildung 42 zeigt die bereits mehrfach vorgestellten planaren Cu/O-Netze, wobei auch hier die rot gezeichneten Ba²⁺-Ionen jeweils über einem offenen Quadrat aus vier O²⁻ verankert sind. Die mit 80 % ihrer wahre Größe orange gezeichneten Halogenid-Ionen verbrücken die Cu/O-Netze, d.h. Cu²⁺ gewinnt zwei X⁻ als ergänzende Nachbarn. Es entstehen gestreckte CuO₄X₂-Oktaeder. Die grünen Hilfslinien zwischen Cu²⁺ und X⁻ zeigen aber auch, daß nicht jedes planare CuO₄-Quadrat, sondern nur jedes zweite von X⁻ oktaedrisch ergänzt wird.

Eine Modifizierung der soeben vorgestellten Bruttoformel in Richtung auf mehr Ba²⁺ und weniger Cu²⁺ führt zu einer neuen Stoffklasse, Ba₃Cu₂O₄Cl₂^[111], mit ungewöhnlicher Kristallchemie für Kupfer. Die Abbildungen 43 und 44 geben einen Einblick in die Kristallstruktur dieser Verbindung. Im erstgenannten Bild erkennt man Zickzack-Ketten aus planar-quadratischen CuO₄-Polygonen und fünffach koordiniertem Kupfer in tetragonalen CuO₄Cl-Pyramiden. Cu²⁺ liegt innerhalb der gelb gezeichneten CuO₄Cl-Polyeder. Eine weitere Cl⁻-Position (orangefarbene Kugeln) ist alleiniger Koordinationspartner von Ba²⁺ (rote Kugeln). Die Raumfüllung durch die großen Ba²⁺- und Cl⁻-Ionen gibt Abbildung 44 wieder. Hier sind Ba²⁺- (rot) und Cl⁻-Ionen (orange) mit 80%-Radien gezeichnet. Die allein zu Ba²⁺ gehörende Lage Cl(2) ist in Abbildung 44 weggelassen. Bemerkenswert ist, daß der relativ kurze Abstand Cu-Cu einer gestreckten Kette aus kantenverknüpften Quadraten ($\approx 2.69 \text{ \AA}$) durch die Winkelung (entsprechend der Darstellung in den Abbildungen 43 und 44) bis auf 2.45 \AA verkürzt wird. Ohne die Auslenkung von Cu²⁺ ins Innere der tetragonalen CuO₄Cl-Pyramiden wären die Cu-Cu-Abstände noch wesentlich kürzer. Bei partieller Oxidation des Kupfers könnte man für Ba₃Cu₂O₄Cl₂ entlang der alternierenden Polyederabfolge – Quadrat-tetragonale Pyramide-Quadrat – eine eindimensionale metallische Leitfähigkeit erwarten. Ba₃Cu₂O₄Cl₂ zeigt, daß in der Kristallchemie der Oxocupraten(II) planare CuO₄-Polyeder durch Halogenid-Ionen zu tetragonalen Pyramiden ergänzt werden können.

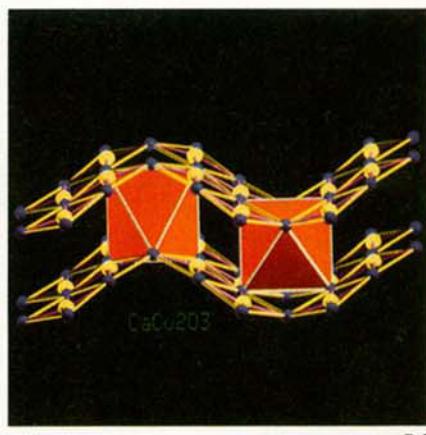
Als letztes Beispiel für Übergänge von der Planarität um Cu²⁺ in dreidimensionale Polyeder sei KCuTa₃O₉^[112] aufgeführt. Wie Abbildung 45 zeigt, kann das [Ta₃O₉]³⁻-Gerüst als tetragonale Bronze aufgefaßt werden. Hierzu sei angemerkt, daß die tetragonalen Bronzen, Pb₅Nb₁₀O₃₀^[113, 114], Ba₆CoNb₉O₃₀^[115] und Ba₆Ti₂Nb₈O₃₀^[116], um nur drei



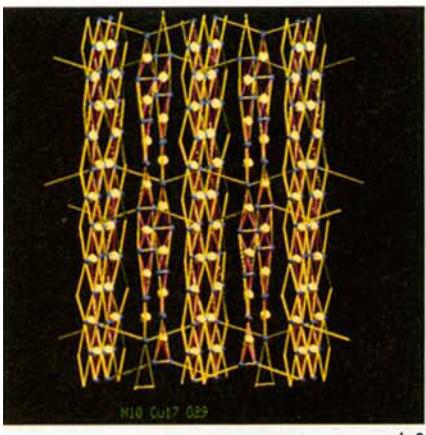
37



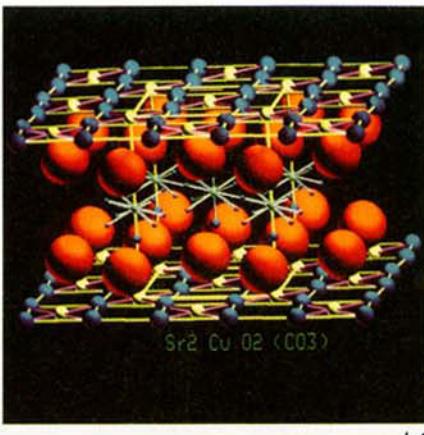
38



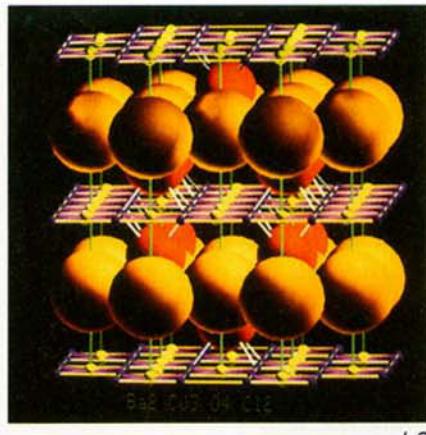
39



40



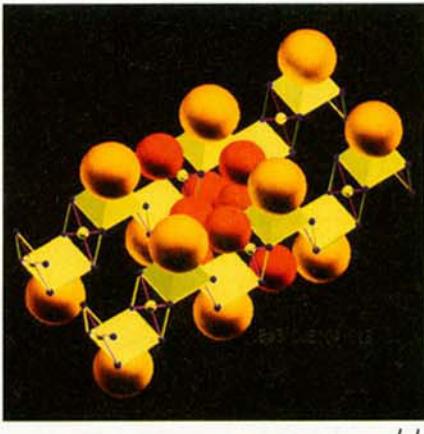
41



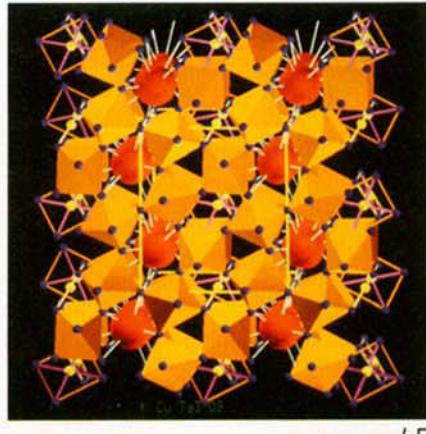
42



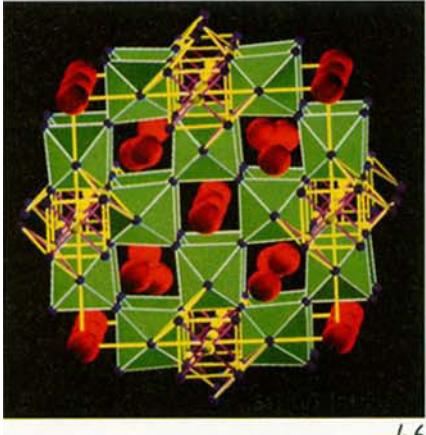
43



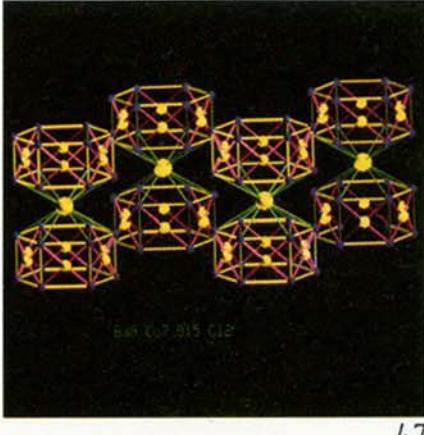
44



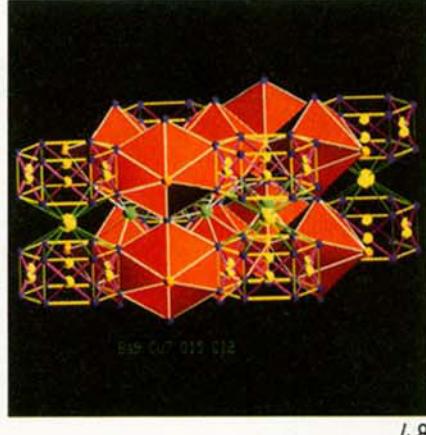
45



46



47



48

Beispiele zu nennen, ein Oktaedergerüst aufzubauen, welches durch kleine Dreieck-, mittlere Viereck- und große Fünfecktunnels charakterisiert ist. Von den großen Ionen Pb^{2+} , Ba^{2+} usw. werden nur die beiden großen Tunnels (Viereck-, Fünfecktunnel) besetzt. Nb^{5+} ist, wie die Beispiele zeigen, durch kleine Ionen ersetzbar. Die Elektroneutralität wird über die Tunnelbesetzung reguliert. Die Bronzestuktur $Ba_4CoTa_{10}O_{30}$ ^[117] gehört zum $Na_2Nb_{12}O_3F_2$ -Typ^[118, 119]. Dies bedeutet eine geringfügige Änderung im Verknüpfungsmuster des Oktaedergerüsts^[117], mit der Konsequenz, daß die Vierecktunnels deformiert werden und sich nun auch zur Aufnahme kleiner Ionen wie Co^{2+} eignen. Diese Änderung des Verknüpfungsprinzips der MO_6 -Oktaeder in den Bronzestrukturen liegt auch in $KCuTa_3O_9$ ^[112] vor. Abbildung 45 zeigt den Aufbau dieser Substanz. Gelb gezeichnet sind die TaO_6 -Oktaeder, rot werden die großen K^+ -Ionen im großen Fünfecktunnel wiedergegeben. Der interessantere Punkt ist jedoch die Einlagerung von Cu^{2+} in die deformierten Vierecktunnels. Man beachte, daß für die zwei kristallographischen Kupferpositionen, Cu (1) (orange Umrundung) und Cu (2) (gelbe Umrundung), jeweils nur eine quadratisch-planare Umgebung gezeichnet wurde. Abbildung 45 macht die in den Vierecktunnelpositionen senkrecht zueinander angeordneten planaren Baugruppen am besten am oberen Bildrand deutlich. Die gewählte Darstellung wird der Koordination des Kupfers jedoch nicht ganz gerecht, da Cu (1) (orangefarbene Quadrate) von zwei O^{2-} -Nachbarn in 2.4 Å Entfernung zu einer 4 + 2-Koordination (deformiertes trigonales Prisma) ergänzt wird. Auch Cu (2) „sieht“ ferne Sauerstoffnachbarn, die mit 2.7 Å jedoch außerordentlich weit weg sind und hier nicht als bindende O^{2-} hinzugerechnet werden.

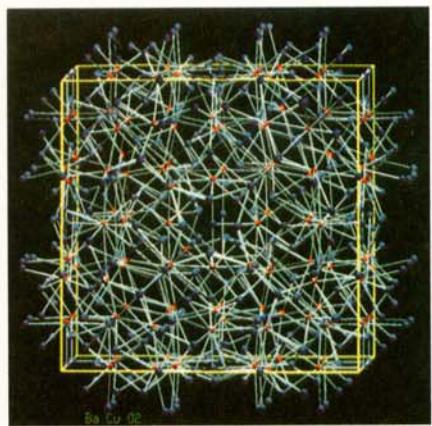
5.6. Planare Baugruppen zu Riesenpolyedern verknüpft

Bisher wurde gezeigt, daß CuO_4 -Polygone zu Ketten, Bändern und Ebenen vernetzen können; die Zweidimensionalität wurde in den gewellten Netzen und Zickzack-Ketten jedoch nur geringfügig verlassen. Dies trifft nicht mehr für $Ba_3Cu_3In_4O_{12}$ ^[120] zu. Abbildung 46 zeigt diese ungewöhnliche Kristallstruktur. Sie besteht aus einem eckenverknüpften, grün gezeichneten InO_6 -Oktaedergerüst mit quadratischer Tunnelstruktur. In einigen Tunnels sind die hier rot gezeichneten Ba^{2+} -Ionen eingelagert, andere Tunnels werden jedoch mit Cu^{2+} -Ionen gefüllt, so daß mit den Sauerstoffnachbarn der Tunnelwände ein Skelett aus CuO_4 -Quadraten aufgebaut wird. In der gezeichneten Blickrichtung ist eine Abfolge planarer CuO_4 -Quadrate in äquidistanten Abständen zueinander zu erkennen, deren Ebenen beispielsweise senkrecht zur Blickrichtung stehen. Diese werden durch weitere CuO_4 -Quadrate in Tunnellängsrichtung verknüpft. Die in der Tunnelrichtung orientierten CuO_4 -Quadrate stehen sich paarweise gegenüber und wechseln mit zunehmender Tiefe ihre Ebene um 90° zueinander. Auf diese Weise entsteht ein eindimensional-unendliches Riesenpolyeder, welches nur aus CuO_4 -Quadraten aufgebaut ist (Abb. 46).

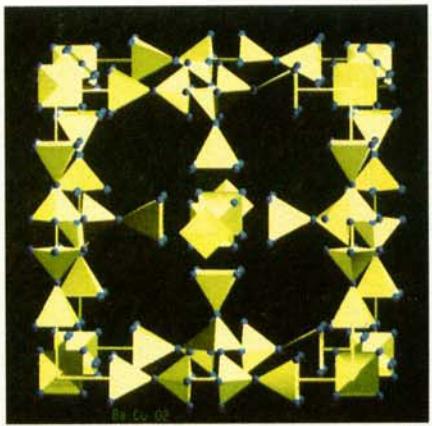
Ein zweites Beispiel für Oxocuprate mit Riesenpolyedern, diesmal jedoch in sich geschlossenen, ist $Ba_9Cu_7O_{15}Cl_2$ ^[121]. In diesem Halogeno-Oxocuprat(II) zeigt Cu^{2+} ein ungewöhnliches Verhalten. Man erkennt in Abbildung 47 die aus planaren CuO_4 -Baugruppen geknüpften Sechsringe der Po-

sitionen Cu (1) zu O^{2-} (gelbe Umrundung der CuO_4 -Quadrate), die über Cu (2) (große gelbe Kugeln) verbunden sind. Cu (2) erhält so die ungewöhnliche Koordinationszahl C.N. = 12. Im Kristallverband zentriert somit Cu (2) ein aus O^{2-} -Ionen aufgebautes hexagonales Prisma. Diese eindimensional-unendlich vernetzten Polyeder werden zusätzlich über Ba^{2+} (Abb. 48, rote Polyeder) in der dritten Dimension verknüpft. Ba^{2+} zeigt eine 6 O^{2-} + 2 Cl^- -Koordination in Form einer hexagonalen Bipyramide. Pyramidenspitzen sind die orangefarbenen Cl^- -Ionen. Die Koordination von Ba^{2+} kann man sich aus einer dichtesten Kugelpackung (Kuboktaeder) entstanden denken, in der je drei O^{2-} auf beiden Seiten der planaren Sechsfach-Koordination durch Cl^- ersetzt werden.

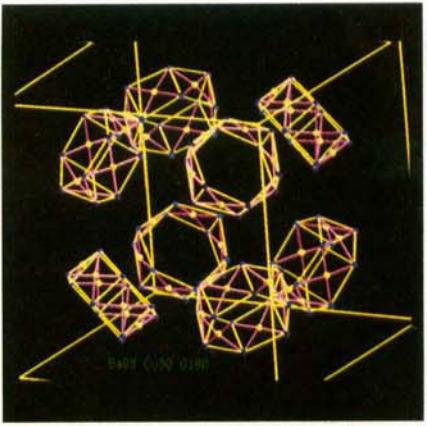
Die wohl komplizierteste Kristallstruktur wurde für ein Oxocuprat einfacher Bruttoformel, „ $BaCuO_2$ “^[122], gefunden. Spätere erneute Untersuchungen dieser sehr leicht zugänglichen Verbindung ergaben, daß die Zusammensetzung zu $Ba_{44}Cu_{45}O_{90}$ ^[123–125] korrigiert werden muß. Je zwei Formeleinheiten füllen die kubische Elementarzelle, die somit insgesamt 358 Atome enthält. Abbildung 49 gibt aus der Summe aller nur die 88 Ba^{2+} - und 180 O^{2-} -Ionen wieder. Der Leser versuche in Gedanken in diese Fülle von Atomlagen und Bindungen weitere 90 Cu^{2+} -Ionen einzubauen, so daß für jedes Cu^{2+} eine harmonische Koordination entsteht – eine Aufgabe, die die Natur meisterhaft gelöst hat. Eine Einlagerung von Cu^{2+} und die daraus resultierende Koordination soll schrittweise erfolgen. Entlang der Kanten (Abb. 50) und den Flächennormalen der Elementarzelle sind gelbe, tetragonale Pyramiden von O^{2-} um Cu^{2+} eingezeichnet. Die kristallographischen Positionen, Cu (4) und O (6), sind partiell unterbesetzt. Dies bedeutet, daß die in Abbildung 50 sich zu dicht gegenüberstehenden quadratischen Basisflächen der tetragonalen Pyramiden nur alternierend vorhanden sind. Dies betrifft auch das jeweilige Cu^{2+} des Pyramidenfragments. In einer weiteren Arbeit über „ $Ba-CuO_2$ “ werden anhand von Fourier-Synthesen weitere statistisch unterbesetzte Lagen für O^{2-} und Cu^{2+} vorgeschlagen^[126], die jedoch für einige Fourier-Peaks zu abenteuerlichen Cu-O-Abständen von 1.75, 1.71, 1.25 und 1.22 Å führen, sofern zu dicht benachbarte Plätze nicht abwechselnd unbesetzt bleiben. Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Koordination von Cu (4) durch statistisch besetzte Lagen mehrdeutig wird und nur durch Plausibilitätsbetrachtungen verstanden werden kann. Abbildung 50 zeigt ferner hinreichend große Hohlräume, die auf den Raumdiagonalen liegen. Diese sind, so kann Abbildung 51 entnommen werden, mit ringförmigen Cu_6O_{12} -Baugruppen aufgefüllt. Wir finden hier gleiche Strukturprinzipien wie in $Ba_9Cu_7O_{15}Cl_2$ (Abb. 47). Die Sechsringe sind gegenüber denen der früher beschriebenen Verbindung in sich tordiert, worunter die Planarität der CuO_4 -Polygone leidet. Ein weiteres Riesenpolyeder besonderer Art besetzt in „ $BaCuO_2$ “ die Ecken und die Mitte der kubischen Elementarzelle. Es ist in Abbildung 52 in offener Form (CuO_4 -Quadrate gelb umrandet), in Abbildung 53 durch gelb gefüllte, planare CuO_4 -Baugruppen dargestellt. Drei je senkrecht zueinander verlaufende, aus acht CuO_4 -Quadrate aufgebaute Ringe durchdringen einander und bilden ein rundes Riesenpolyeder mit einem Durchmesser von etwa 6.5 Å. Abbildung 53 zeigt deutlich, wie jene Cu^{2+} -Ionen, die in Abbildung 50 tetragonal-pyramidal koordiniert gezeichnet sind, aus der quadratischen Ebene ins



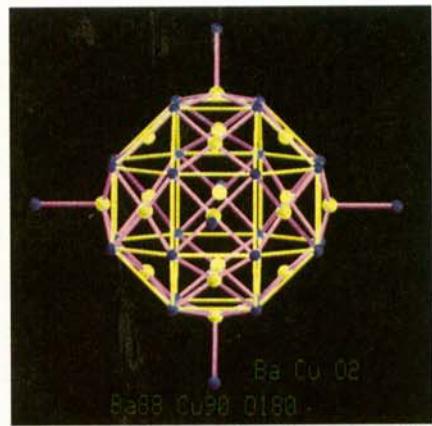
49



50



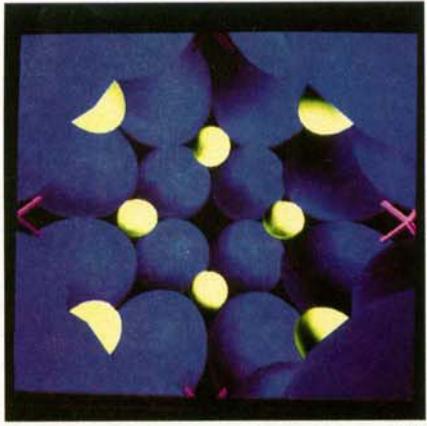
51



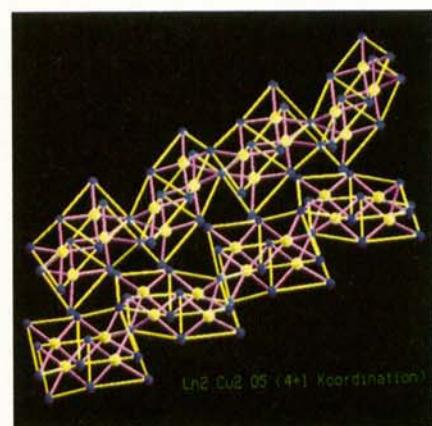
52



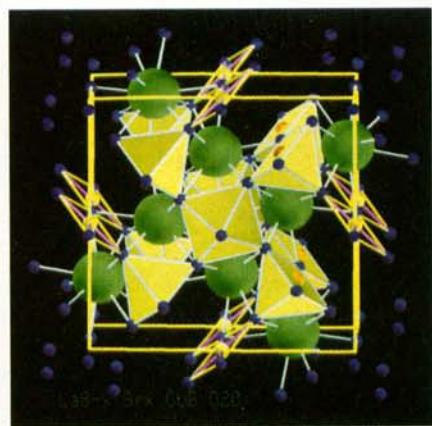
53



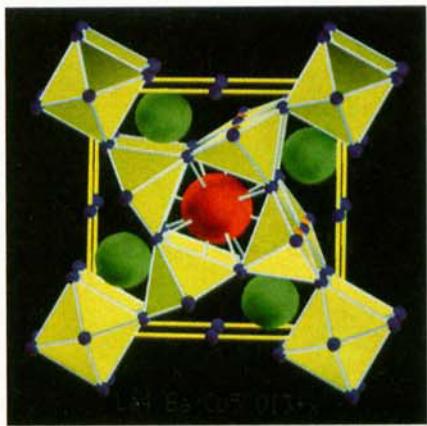
54



55



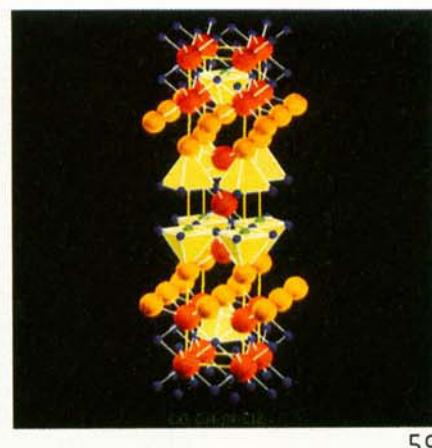
56



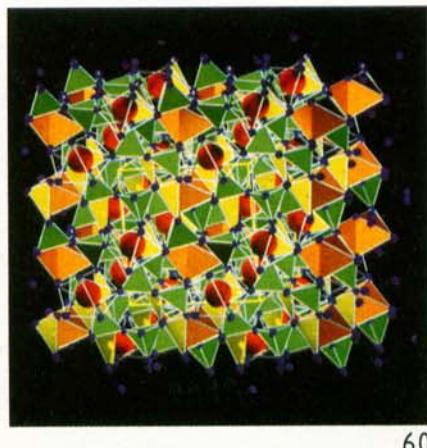
57



58



59



60

Innere der tetragonalen Pyramide gerückt sind. Von den insgesamt 18 Cu²⁺-Ionen des Riesenpolyeders sind somit sechs nicht in planarer Sauerstoffumgebung. Der korrigierte Befund an „BaCuO₂“ ist ein leeres Riesenpolyeder. Pro Zellvolumen mit 90 BaCuO₂ = Ba₉₀Cu₉₀O₁₈₀ fehlen zwei Ba²⁺-Ionen (Ecke und Mitte der Elementarzelle), so daß die das Volumen füllende Formel 2 × Ba₄₄Cu₄₅O₉₀ lautet. Der Grund hierfür kann durch Abbildung 54 veranschaulicht werden. Man blickt hier ins Innere des großen Polyeders und sieht auf einen Ausschnitt der Oberfläche. Die über 6 Å große Hohlkugel ist auf ihrer Oberfläche mit 18 Cu²⁺ und 24 O²⁻-Ionen bestückt, d.h. ein geladenes Teilchen im Inneren dieses Riesenpolyeders erfährt eine quasi kugelförmige Umhüllung mit alternierend positiver und negativer Oberflächenladung, womit Coulomb-Anziehung und Coulomb-Abstoßung sich etwa die Waage halten.

5.7. Der Übergang von planarer zu geschlossener Koordination

In Abschnitt 5.2 war am Beispiel Ho₂Cu₂O₅ (Abb. 35) bereits erwähnt worden, daß Cu²⁺ durchaus auch in deformierten Quadraten vorkommen kann. Dies galt punktuell auch für M₁₀Cu₁₇O₂₉ (Abb. 40). Für die Oxocuprate(II) der Reihe Ln₂Cu₂O₅ wurde gefunden^[127], daß die Verformung der CuO₄-Quadrateneine Funktion der Größe der Ln³⁺-Ionen ist. Bei großen Ionen erhält man die in Abbildung 55 gezeichnete 4 + 1-Koordination für Cu²⁺. Am Ende der parallel zueinander verlaufenden Cu/O-Doppelketten ist das Abknicken einer Ecke der CuO₄-Quadratene zu sehen. Jedes Cu²⁺-Ion gewinnt so einen fünften O²⁻-Nachbarn; es entsteht ein Polyeder in Form einer stark deformierten tetragonalen Pyramide.

Deutlicher sind die Übergänge planarer Baugruppen zu Polyedern in den originellen Phasen La_{8-x}Sr_xCu₈O_{20-x/2}^[128-131] zu erkennen. Diesen Sachverhalt soll Abbildung 56 verdeutlichen. Grün gezeichnet sind die Lanthan-Ionen. Die Koordinationssphäre von Kupfer ist wie bisher bei Kugeldarstellungen des Kupfers gelb hervorgehoben. Augenfällig ist, daß Cu²⁺ drei Koordinationssphären aufweist: Erstens die isolierte Kette aus quadratisch-planaren Baugruppen, zweitens ein Oktaeder und drittens eine tetragonale Pyramide in den cyclisch zu vertauschenden Lagen 0.25, 0.75, 0.0. Man beachte die Plazierung des orange gezeichneten Cu²⁺-Ions in der Basisfläche der tetragonalen Pyramide.

Die Kristallstruktur von La_{8-x}Sr_xCu₈O_{20-x/2} (Abb. 56) ist mit der von La₄BaCu₅O_{13+x}^[132] verwandt, was Abbildung 57 deutlich macht. Im zuletzt genannten Stoff fehlen die planaren, zu Ketten verknüpften CuO₄-Polyeder. Zum Vergleich mit Abbildung 56 werden auch für La₄BaCu₅O_{13+x} (Abb. 57) die Lanthan-Ionen grün gezeichnet und das Ba²⁺-Ion als rote Kugel dargestellt. Auch in dieser Phase liegen die orange gekennzeichneten Cu²⁺-Ionen nicht im Inneren der gelb gezeichneten tetragonalen CuO₅-Pyramiden, sondern in den Pyramidenflächen. Diese Befunde sind keine Sonderfälle; man trifft sie beispielsweise auch in der Kristallstruktur von Ba₃Y₂PtCu₂O₁₀^[133] an (Abb. 58). Zum Verständnis von Abbildung 58 sei aufgeführt, daß Ba²⁺ sowohl als Kugel als auch in würfelförmiger Koordination rot gezeichnet ist. Die PtO₆-Oktaeder haben

die Farbe Orange, die tetragonalen Pyramiden um Cu²⁺ die Farbe Gelb. Grüne Kugeln verkörpern Y³⁺. Wie man deutlich sieht, liegt Kupfer auch in dieser Verbindung nicht innerhalb der von Sauerstoff aufgebauten tetragonalen Pyramiden. Einen gleichen Befund zeigt das kürzlich publizierte Halogeno-Oxocuprat Ca₃Cu₂O₄Cl₂^[134]. Sein Aufbau, der sich vom Sr₃Ti₂O₇-Typ^[135] ableitet, ist mit dem der Phasen Ln_{2-x}A_{1+x}Cu₂O_{6-x/2}^[136, 137] sowie Ba₃In₂O₆^[138] und dessen verwandten Verbindungen^[139, 140] isotyp. Durch Entfernung eines Sauerstoff-Ions aus dem Sr₃Ti₂O₇-Typ resultieren die Substanzen mit der Formel M₃A₂X₆, deren Aufbau am Beispiel von Ca₃Cu₂O₄Cl₂ in Abbildung 59 gezeigt wird. Aus der Doppeloktaederschicht des Sr₃Ti₂O₇-Typs wird die Doppelschicht tetragonaler CuO₄Cl-Pyramiden (gelbe Polyeder) mit Cl⁻ (orange Kugel) an der Pyramidenspitze. Die Ca²⁺-Ionen sind rot gezeichnet. Deutlich ragen alle hier grün eingefärbten Cu²⁺-Ionen aus der Pyramidenfläche heraus.

Ein schönes Beispiel für den Übergang von planarer zu geschlossener Koordination geben die extrem deformierten CuO₄-Quadratene in CaCuV₂O₇^[141]. Der Gesamtaufbau dieser Verbindung ist in Abbildung 60 wiedergegeben. Die Polyeder um Vanadium sind grün, die Polyeder um Ca (2) orange und die Kugeln für Ca (1) rot im offenen Polyeder gezeichnet. Der wesentliche Punkt für die hier interessierende Koordination der Cu²⁺-Ionen sind jedoch die gelb gezeichneten, stark tordierten CuO₄-Quadratene. Die Drehung der planaren CuO₄-Ebene reicht aber nicht aus, um ein reguläres Tetraeder zu bilden; vielmehr ist die CuO₄-Koordination in Ca-CuV₂O₇ mit den tordierten Quadraten in M₁₀Cu₁₇O₂₉ (Abb. 40) zu vergleichen.

6. Cu²⁺ in geschlossenen Polyedern

6.1. Tetraeder, tetragonale Pyramiden und deformierte kleine Polyeder

Im letzten Abschnitt trat bereits partiell in den Kristallstrukturen von La_{8-x}Sr_xCu₈O_{20-x/2} (Abb. 56) und La₄BaCu₅O_{13+x} (Abb. 57) eine oktaedrische Koordination von Cu²⁺ durch O²⁻ auf. Die folgenden Beispiele demonstrieren, daß Cu²⁺ in Oxometallaten durchaus auch nur in geschlossenen Polyedern vorkommen kann. Abbildung 61 zeigt für Cu₂V₂O₇^[142] exzellent ausgebildete, gelb gezeichnete CuO₄- und rot gezeichnete VO₄-Tetraeder. Ebenfalls tetraedrisch koordinierte Cu²⁺-Ionen findet man zum Beispiel in den Verbindungen α -CuVO₃^[143], Cu_xV₄O₁₁^[144] und einer β -Tonerde: (Ba, Sr)CuAl₁₀O₁₇^[145].

In Abbildung 62 ist das Wesentliche von Verbindungen der Formel BaCuLn₂O₅^[68, 84, 146, 147] hervorgehoben. Es handelt sich hier um einen weiteren Strukturtyp kupferhaltiger Oxometallate mit der Bruttoformel BaCuLn₂O₅, jedoch nicht mit Cu²⁺ in planarer (vgl. Abschnitt 5.1), sondern in tetragonal-pyramidaler Koordination. Die grün gezeichneten Polyeder sind trigonale Prismen von O²⁻ um Ln³⁺-Ionen, die roten Polyeder charakterisieren die Ba²⁺-Umgebung durch Sauerstoff, und die gelben tetragonalen Pyramiden enthalten Cu²⁺ im Inneren der Polyeder mit einer deutlich gestreckten Pyramidenspitze.

Die gleichen Koordinationspolyeder zeigen Cu²⁺ in SrCuV₂O₇^[148], welches von den Abbildungen 63 und 64

wiedergegeben wird. Die Sr^{2+} -Ionen und Polyeder um Sr^{2+} sind rot, um V^{5+} grün und um Cu^{2+} gelb gezeichnet. Deutlich sind die nicht gestreckt verknüpften V_2O_7 -Doppeltetraeder und deren Vernetzung mit den gelben CuO_6 -Polyedern zu erkennen. Weitere Einzelheiten bezüglich der Koordinationsphären können der Literatur^[148] entnommen werden. Cu^{2+} befindet sich auch in SrCuV_2O_7 , eindeutig im Inneren einer tetragonal-pyramidalen Sauerstoffkoordination. Für tetragonal-pyramidal koordinierte Cu^{2+} -Ionen seien hier zwei weitere Beispiele aufgeführt: $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ^[149] und $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ^[142, 150].

Der Schritt zum kupferreicherem Bariumkupfer-Oxovanat, $\text{BaCu}_2\text{V}_2\text{O}_8$ ^[151], zeigt bezüglich der Kristallchemie von Cu^{2+} neue Gesichtspunkte. Man muß bei dieser Substanz wegen der Cu-O-Abstände ($4 \times 1.94\text{--}1.98$, 1×2.31 , 1×2.65 Å) vom Übergang einer tetragonalen Pyramide zum Oktaeder sprechen. Abbildung 65 gibt den Gesamtaufbau von $\text{BaCu}_2\text{V}_2\text{O}_8$ wieder. Die Polyeder um Ba (1) sind rot, die Position Ba (2) orange (Kugeln) und die Tetraeder um V^{5+} grün gezeichnet. In der gelb gezeichneten Umgebung der Cu^{2+} -Ionen wurde der Abstand Cu-O = 2.31 Å berücksichtigt. Der relativ zu den Abständen der Oktaederbasisfläche (1.94–1.98 Å) bis zu 43% weiter entfernte sechste O^{2-} -Nachbar ist jedoch nicht abgebildet. Unter Vernachlässigung des sechsten O^{2-} -Nachbarn liegt Cu^{2+} verständlicherweise in der Ebene der tetragonalen Pyramide, was dafür spricht, daß der fernste Koordinationspartner (2.65 Å) nicht total ignoriert werden darf. Beispiele für Kombinationen tetragonaler Pyramiden mit Oktaedern sind $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ^[152], $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ^[153] ($x = 0.15$) und CuMoO_4 ^[154].

6.2. Cu^{2+} in oktaedrischer Koordination

Das populärste Beispiel der Gruppe von Oxometallaten mit gestreckt oktaedrisch koordiniertem Kupfer ist seit der Entdeckung des Supraleiters $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ das Lanthanoxocuprat La_2CuO_4 ^[93, 155]. Erstaunlich ist nach wie vor, daß La_2CuO_4 innerhalb der Reihe der Verbindungen der Formel Ln_2CuO_4 (Ln = Lanthanoide) die einzige mit oktaedrisch koordiniertem Cu^{2+} ist; alle anderen (Ln = Pr–Gd) enthalten Cu^{2+} in planarer Sauerstoffumgebung (siehe Abschnitt 5.4). Trotz orthorhombischer Symmetrie und leichter Kippung der CuO_6 -Oktaederbasisflächen gegeneinander entspricht der Aufbau von La_2CuO_4 dem K_2NiF_4 -Typ. Abbildung 66 gibt die Kristallstruktur von La_2CuO_4 wieder. Auffällig ist die Lage der roten Kugeln für La^{3+} , denn sie liegen fast in der großen Fläche des quadratischen Antiprismas der O^{2-} -Ionen. Nicht so deutlich wird in dieser Zeichnung die starke Streckung der gelben CuO_6 -Oktaeder in Richtung der langen c -Achse. Gegenüber den Cu-O-Abständen der Oktaederbasisfläche sind die längs [001] orientierten Spitze/Fuß-Sauerstoffpartner rund 30% weiter vom Cu^{2+} -Ion entfernt.

Eng verwandt mit La_2CuO_4 ist die kürzlich publizierte Substanz $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_4$ ^[156]. Abbildung 67 ist zu entnehmen, daß die Oktaederschichten der La_2CuO_4 -Struktur ordnet mit Cu^{2+} (gelbe Oktaeder) und Li^+ (orange Oktaeder) besetzt sind. Die Lanthan-Ionen sind erneut rot gezeichnet, ihre Anordnung entspricht der in La_2CuO_4 .

Varianten des K_2NiF_4 -Typs sind auch die Halogeno-Oxocuprate der Zusammensetzung $\text{M}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ mit $\text{M} = \text{Sr}$,

$\text{X} = \text{Cl}$ ^[157] und $\text{X} = \text{Br}$ ^[158] sowie mit $\text{M} = \text{Ca}$, $\text{X} = \text{Cl}$, Br ^[159]. Die kristallchemische Verwandtschaft zu La_2CuO_4 gibt Abbildung 68 wieder. Im Vergleich mit Abbildung 66 ist zu erkennen, daß die längs [001] orientierten Oktaederspitzen durch Halogenid-Ionen (orange Kugeln) ersetzt sind. Die merklich längeren Cu-X-Abstände führen zu einer Vergrößerung der quadratisch-antiprismatischen Koordination um die $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ -Ionen (rote Kugeln), so daß diese Kationen jetzt im Inneren der MO_4X_5 -Polyeder ($\text{M} = \text{Ca}$, Sr ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br) ruhen.

An Halogeno-Oxocupraten wurden neuerdings verstärkt physikalische Eigenschaften gemessen. Als Beispiel diene die Verbindung $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, bei welcher Leitfähigkeit, Bandlücke und magnetische Eigenschaften untersucht wurden^[160].

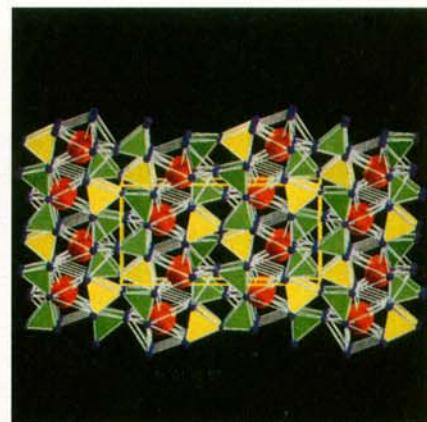
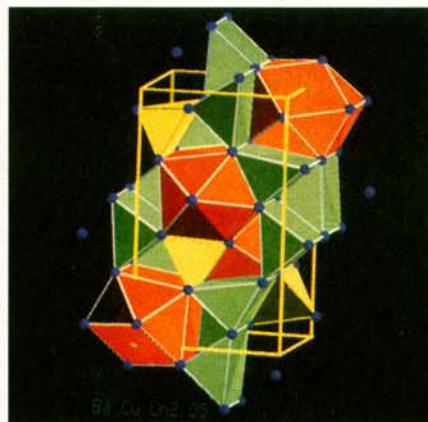
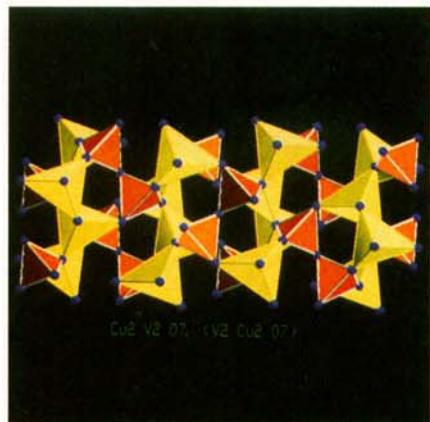
Stark gestreckte Oktaeder (gelb) weist auch Ba_2CuWO_6 ^[161] auf (Abb. 69). Bei dieser Verbindung verdient jedoch die rot gezeichnete 6 + 2-Koordination von O^{2-} um Ba^{2+} erhöhte Aufmerksamkeit. Sie ist neben den gelben gestreckten CuO_6 - und grünen WO_6 -Oktaedern flächenfüllend wiedergegeben. Zum Vergleich sei auf Abbildung 48 verwiesen. Dort ist Ba^{2+} in $\text{Ba}_3\text{Cu}_1\text{O}_{15}\text{Cl}_2$ von sechs O^{2-} und zwei Cl^- in Form einer hexagonalen Bipyramide umgeben. Es wurde bereits ausgeführt, daß ein Cl^- je drei O^{2-} einer dichtesten Kugelpackung vertritt. Dies ist infolge der Größe von Cl^- noch verständlich. Bei der hier zur Diskussion stehenden Substanz, Ba_2CuWO_6 , sind formal die Cl^- -Ionen durch O^{2-} -Ionen ausgetauscht, d.h. der Platzbedarf von drei O^{2-} im Kuboktaeder einer dichtesten Kugelpackung schrumpft auf das Volumen eines O^{2-} -Ions. Es entsteht eine BaO_{6+2} -Bipyramide.

Zum Abschluß der Beispiele oktaedrisch koordinierter Cu^{2+} -Ionen sei auf die Abbildungen 70, 71 und 72 verwiesen. Abbildung 70 gibt die Kristallstruktur von $\text{Cu}-\text{UO}_4$ ^[162, 163] und Abbildung 71 die von CuVO_3 ^[164, 165] wieder. Beide Verbindungen enthalten isolierte, gelb gezeichnete CuO_6 -Oktaeder. Abbildung 72 zeigt für $\text{V}_2\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ ^[166] ein dicht verknüpftes Gerüst aus CuO_6 -Oktaedern und trigonalen Bipyramiden mit eingelagerten isolierten VO_4 -Tetraedern. Die Fülle der Cu/O-Polyeder in $\text{V}_2\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ ist besser zu erkennen, weil für die Vernetzung von Cu^{2+} mit O^{2-} die Igeldarstellung gewählt wurde. Weitere Beispiele für Verbindungen mit oktaedrisch koordinierten Cu^{2+} -Ionen sind: CuSb_2O_6 ^[167, 168], CuGeO_3 ^[169, 170], LiVCuO_4 ^[171, 172], CuV_2O_6 ^[173], $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ^[174], $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ^[175] und $\text{Ba}_4\text{CaCu}_3\text{O}_{8.61}$ ^[176].

Abschließend sei erwähnt, daß Cu^{2+} auch trigonal-bipyramidal vorkommen kann^[166, 177] und in der Phase $\text{Cu}_{0.64}\text{V}_2\text{O}_5$ ^[178] inmitten eines zweifach überdachten trigonalen Prismas aus O^{2-} ruht. Die durchweg übermäßig langen Abstände Cu-O = 2.45, 2.55 und 2.65 Å lassen den Verdacht aufkommen, daß Cu^+ in $\text{Cu}_{0.64}\text{V}_2\text{O}_5$ unter Valenzwechsel am Vanadium als Kation die großen CuO_{6+2} -Prismen auffüllt.

7. Zusammenfassung

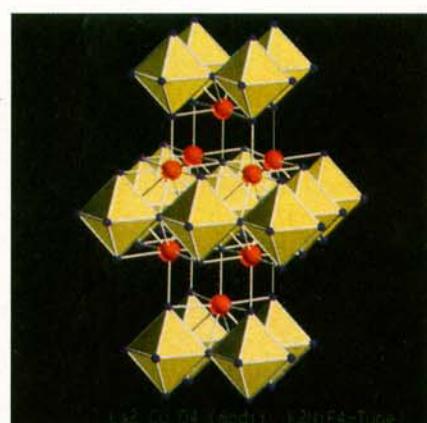
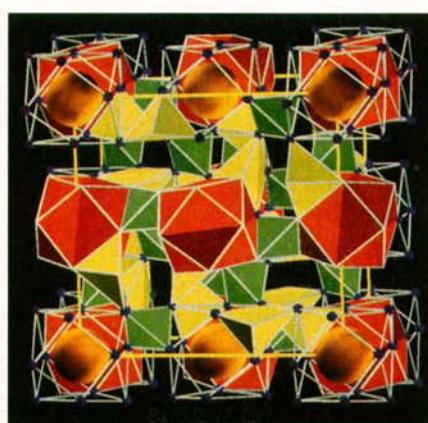
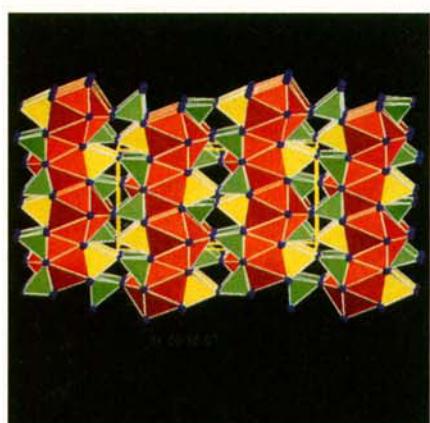
Die in den Abschnitten 2 bis 6 an typischen Beispielen zusammenfassend diskutierte Kristallchemie des Kupfers in Oxometallaten vermittelt einen Eindruck der vielfältigen Erscheinungsformen der Koordination von Kupfer in Festkörpern.



61

62

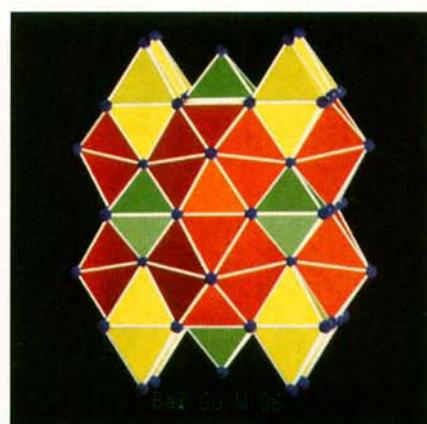
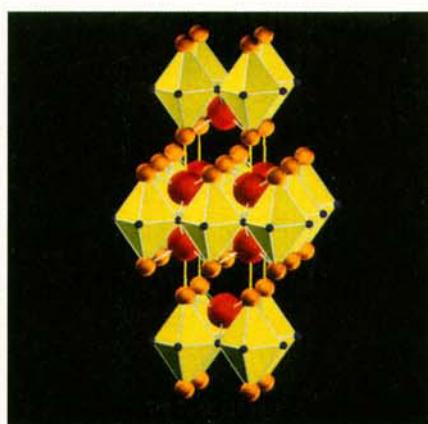
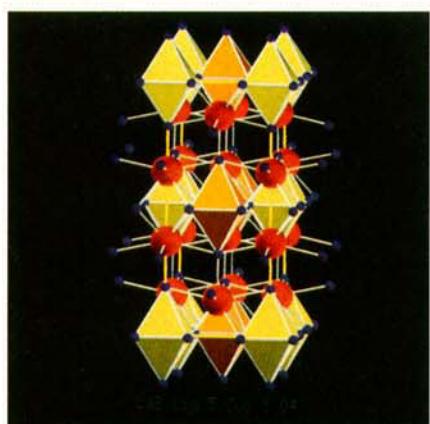
63



64

65

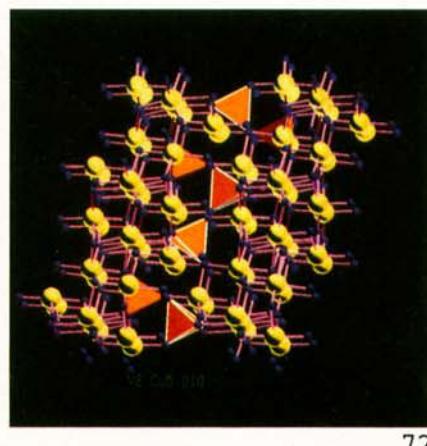
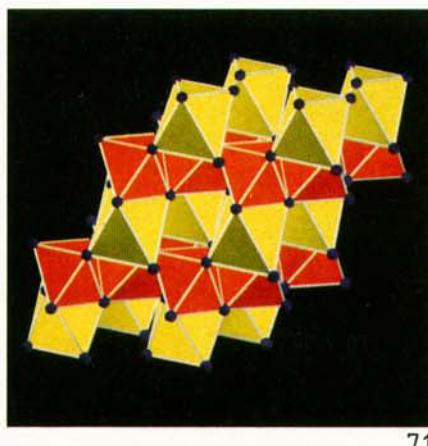
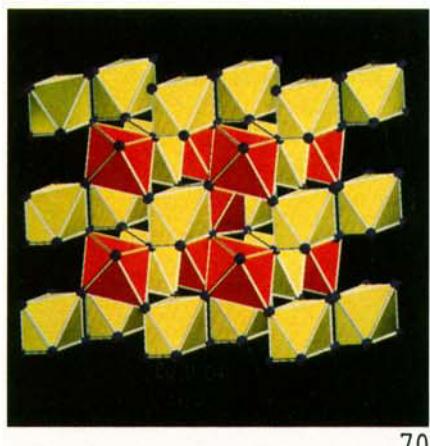
66



67

68

69



70

71

72

pern in Abhängigkeit von seiner Oxidationszahl und seiner kristallchemischen Rolle. Bis auf eine widersprüchliche Ausnahme zeigt allein Cu^{3+} zur Zeit ein einheitliches Bild. Die aufgeführten Oxocuprate(III) weisen Cu^{3+} stets in quadratisch-planarer Sauerstoffumgebung auf, womit die für d^8 -Elektronenkonfiguration erwartete ebene Koordination der beobachteten entspricht. Leider ist die Anzahl gut untersuchter Oxocuprate(III) stark begrenzt, so daß eine eindeutige Antwort auf die Frage nach Abweichungen von Planarität der Zukunft überlassen werden muß.

Nicht zu verallgemeinern, aber offenbar typisch für die Oxidationsstufe Cu^+ ist die mehr oder weniger gut ausgebildete hantelförmige O-Cu-O-Koordination. Sie wird bei allen Verbindungen der Alkalimetalle und jenen Stoffen beobachtet, die großvolumige, d.h. stark basische Ionen wie Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Nd^{3+} und La^{3+} enthalten. In Kombination mit großen Kationen übernimmt somit Cu^+ zusammen mit Sauerstoff die Rolle eines quasi anionischen Teilstoffs, mit dem kristallchemischen Merkmal der hantelförmigen O-Cu-O-Koordination. Solche Verbindungen sind als Oxocuprate(I) zu bezeichnen. Diese Klassifizierung ist auch für Verbindungen zulässig, in denen die anionische Rolle des Kupfers anhand der Zusammensetzung nicht mehr so klar erkennbar ist, zum Beispiel in CuAlO_2 (Abb. 6), $\text{Sr}_9\text{Zn}_4\text{Cu}_2\text{O}_{14}$ (Abb. 9) und $\beta\text{-CuNdW}_2\text{O}_8$ (Abb. 8). Neben diesen Oxocupraten(I) gibt es Beispiele wie $\alpha\text{-LaCuW}_2\text{O}_8$ (Abb. 17) und Cu_2WO_4 (Abb. 18), die Abweichungen von der ausschließlich hantelförmigen Koordination aufweisen (z.B. planare CuO_3 -Baugruppen), bis hin zu tetraedrischer ($\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$, Abb. 19) und partiell oktaedrischer Koordination ($\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$, Abschnitt 2.3). In den beiden letztgenannten Stoffen übernimmt Cu^+ die Rolle eines Kations, vergleichbar mit derjenigen in salzartigen Verbindungen der Nichtmetalle, und verliert somit die für Oxocuprate(I) typische hantelförmige Koordination.

Die Kristallchemie der Oxocuprate(II) ist bei weitem die interessanteste, da sie einen weiten Bogen von isolierten planaren CuO_4 -Baugruppen bis zu geschlossenen Polyedern spannt. Die Untersuchungsergebnisse der letzten zehn Jahre, speziell jene, die die Supraleiterforschung ausgelöst hat, lassen starke Zweifel aufkommen, daß die früher als charakteristisch für Oxocuprate(II) angesehene planare Koordination von Cu^{2+} wirklich typisch für diese Oxidationsstufe ist. Die Klarheit dieser Aussage wird leider durch den stark ausgeprägten Jahn-Teller-Effekt der d^9 -konfigurierten Cu^{2+} -Ionen getrübt. Die korrekte Planarität von Cu^{2+} in O^{2-} -Umgebung ist schließlich nur ein Grenzfall extremer Oktaederstreckung. Beispiele für Verbindungen mit scheinbar planaren Polygonen von O^{2-} um Cu^{2+} sind $\text{CaCu}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (Abb. 32), CaCu_2O_3 (Abb. 39) und KCuTa_3O_9 (Abb. 45), denn nicht frei von Willkür werden bei diesen Oxocupraten(II) weit entfernte O^{2-} -Nachbarn, die in der Regel die planaren Polygone zu gestreckten Oktaedern ergänzen, als Koordinationspartner einfach weggelassen. Es gibt aber auch Beispiele wie $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-x/2}$ (Abb. 56), $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+x}$ (Abb. 57), $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{PtCu}_2\text{O}_{10}$ (Abb. 58) und $\text{Ca}_3\text{Cu}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$ (Abb. 59), ferner viele hier nicht beschriebene oxidische Supraleiter, bei denen ein gegenteiliger Eifer in der Zuweisung von Koordinationspartnern zu erkennen ist. In den genannten Beispielen wird Cu^{2+} eine tetragonal-pyramidal Koordination zugeordnet, jedoch nicht beachtet, daß Cu^{2+} den fünften (weiter entfernten) Koordinationspartner

„ignoriert“, indem es exakt in der Basisfläche der tetragonalen Pyramiden liegt. Ist die Spitze der tetragonalen Pyramide trotz ihrer relativen Nähe zu Cu^{2+} wirklich eine vollwertige Koordinationsstelle? Eindeutiger sind jene direkt vergleichbaren Stoffe, in denen die Spitze der tetragonalen Pyramide ein Halogenid-Ion ist (Beispiele: $\text{Ca}_3\text{Cu}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$, Abb. 59; $\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$, Abb. 43 und 44), welches wegen seiner Größe unter Bezug auf die Cu-Cl-Abstände als vollwertiger Koordinationspartner angesehen werden muß.

Es wurde weiterhin ausgeführt, daß an den Oxometallaten des zweiwertigen Kupfers Übergänge von planarer in geschlossene Koordination zu erkennen sind ($\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, Abb. 55; CaCuV_2O_7 , Abb. 60). Ferner gibt es bei zweiwertigem Kupfer gut ausgebildete tetragonal-pyramidal, bipyramidal, tetraedrische und oktaedrische Koordinationspolyeder. Es darf daraus geschlossen werden, daß Cu^{2+} ebenso wie Cu^+ seine kristallchemische Rolle den an der jeweiligen Verbindung beteiligten kationischen Elementen anpaßt.

Die kristallchemische Rolle des zweiwertigen Kupfers in Oxovertbindungen läßt sich aus dem Gesagten wie folgt definieren: Ist Cu^{2+} mit Sauerstoff Bestandteil des anionischen Teilstoffs, so ist es planar koordiniert. Dies gilt auch für Verbindungen mit extrem großer Oktaederstreckung, die mit einer Jahn-Teller-Verzerrung nicht beschrieben werden kann. Die ergänzenden Nachbarn der scheinbar oktaedrischen 4 + 2-Koordination haben als Koordinationspartner vernachlässigungbare Anteile, d.h. eine Reduzierung auf planare Polygone der Oxocuprate(II) erscheint gerechtfertigt. Tetragonal-pyramidal Polyeder mit Cu^{2+} in der Basisfläche der tetragonalen Pyramiden sprechen ebenfalls dafür, Kupfer als Bestandteil des anionischen Teilstoffs zu definieren. In beiden Fällen liegen Oxocuprate(II) vor. Ist jedoch Cu^{2+} Kation, wie in den zahlreichen Oxovanadaten (oder in Salzen der Nichtmetalle), so zeigt es geschlossene Polyeder, wie Tetraeder, Oktaeder, Bipyramiden und trigonale Prismen. Diese Verbindungen sollten als Kupfer-Oxometallate bezeichnet werden.

Unklar bleibt die kristallchemische Funktion von Cu^{2+} in Stoffen mit tetragonalen Pyramiden oder Oktaedern mittlerer Streckung, zum Beispiel in $\text{BaCuLn}_2\text{O}_5$ (Abb. 62), La_2CuO_4 (Abb. 66) oder $\text{M}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ (Abb. 68). Vom chemischen Verständnis ist in La_2CuO_4 das stark basische La^{3+} -Ion Kation, d.h. Cu^{2+} wird in die Rolle eines Bestandteils des anionischen Teilstoffs gedrängt. Gegen diese Auffassung spricht die nicht zu vernachlässigende Ergänzung der planaren Koordination durch zwei weiter entfernte O^{2-} -Nachbarn zu einem gestreckten Oktaeder. Ein gutes Beispiel für die kristallchemische Rolle von Cu^{2+} in Bezug auf die Basizität der beteiligten Ionen ist der CaCu_2O_3 -Typ. Gegenüber Ca^{2+} ist Cu^{2+} relativ schwach basisch, d.h. es ist praktisch anionischer Bestandteil der Kristallstruktur und planar koordiniert. Gegenüber Mg^{2+} oder Co^{2+} in den isotopen Stoffen MgCu_2O_3 bzw. CoCu_2O_3 ist Cu^{2+} von vergleichbarer Basizität. Die Folge ist ein Heranrücken zweier O^{2-} -Nachbarn, die die Koordination von Cu^{2+} eindeutig zu einem gestreckten Oktaeder ergänzen (vgl. Abschnitt 5.4). Hieraus geht hervor, daß auch bei zweiwertigem Kupfer die Übergänge zwischen Oxocuprat und Kupfer-Oxometallat nicht abrupt, sondern fließend sind.

Einmalig in der Oxochemie des Kupfers ist die Eigenschaft von Cu^{2+} , Riesenpolyeder innerhalb des dreidimensionalen Kristallgitters aufzubauen. Die Schönheit der Formen und

die oft geniale Einfachheit in der Komposition planarer Baugruppen ist eine Entschädigung für die oft mühevolle Strukturaufklärung.

Zum Schluß verbleibt als Eindruck, daß trotz der vielen inzwischen gut untersuchten Oxoverbindungen des Kupfers die Kristallchemie dieser Stoffe heute keineswegs einfacher und übersichtlicher ist als vor drei Jahrzehnten, als der erste Übersichtsartikel^[3] erschien.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie danke ich für die Mittel zur Beschaffung einer Graphic-Workstation. Mein Mitarbeiter, Herr Dr. K. Bluhm, schrieb die Programme, um in Rastertechnik die Kristallstrukturen in Farbe darzustellen, und Herr cand. chem. T. Gressling half bei der Erstellung einer Reihe vorbereitender ORTEP-Files für 3 D-Graphiken. Beiden danke ich für ihre Hilfe.

Eingegangen am 5. November 1990 [A 820]

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys.* **B64** (1986) 189.
- [2] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Angew. Chem.* **100** (1988) 757; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 735.
- [3] J. Zemann, *Fortschr. Mineral.* **39** (1961) 59.
- [4] Hk. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.* **89** (1977) 704; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 674.
- [5] J. Gazo, I. B. Bersuker, J. Garaj, M. Kabesova, J. Kohout, H. Langenfelderova, M. Melnik, M. Scrator, F. Valach, *Coord. Chem. Rev.* **19** (1976) 253.
- [6] Hk. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1503; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1472.
- [7] W. Carl, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **574** (1989) 79.
- [8] L. Jahnberg, *J. Solid State Chem.* **41** (1982) 286.
- [9] W. Losert, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **521** (1985) 69.
- [10] W. Losert, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **515** (1984) 87.
- [11] Y. D. Kondrashev, *Kristallografiya* **3** (1958) 696.
- [12] H. Hahn, C. de Lorent, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **279** (1955) 281.
- [13] B. U. Köhler, M. Jansen, *Z. Kristallgr.* **165** (1983) 213.
- [14] T. Ishiguro, A. Kitazawa, M. Mizulani, M. Kato, *J. Solid State Chem.* **40** (1981) 170.
- [15] J. Darriet, A. Ammar, A. Wichaine, J. P. Doumère, *Rev. Chim. Miner.* **23** (1986) 318.
- [16] R. Kipka, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430** (1977) 250.
- [17] Hk. Müller-Buschbaum, W. Leib, *Monatsh. Chem.* **116** (1985) 1.
- [18] A. Boehlke, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **574** (1989) 177.
- [19] A. Boehlke, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.* **150** (1990) 311.
- [20] P. V. Klevtsov, A. P. Perepelitsa, A. V. Sinkevich, *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)* **25** (1980) 624.
- [21] R. F. Klevtsova, K. Yu. Kharchenko, S. V. Borisov, V. A. Efremov, P. V. Klevtsov, *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)* **24** (1979) 258.
- [22] R. F. Klevtsova, N. V. Belov, *Kristallografiya* **15** (1979) 43.
- [23] H. C. Mumm, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **566** (1988) 25.
- [24] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32** (1976) 751.
- [25] Hk. Müller-Buschbaum, T. Krüger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [26] A. Boehlke, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **583** (1990) 17.
- [27] H. Sabrowsky, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **358** (1968) 241.
- [28] K. Hestermann, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **360** (1968) 113.
- [29] R. Hoppe, K. Hestermann, F. Schenk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **367** (1969) 275.
- [30] D. Fischer, W. Carl, H. Glaum, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **585** (1990) 75.
- [31] W. Karl, D. Kissel, R. Hoppe, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **27** (1990) 5.
- [32] H.-N. Migeon, M. Zanne, C. Gleitzer, *J. Solid State Chem.* **16** (1976) 325.
- [33] H. Klassen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **497** (1983) 70.
- [34] C. L. Teske, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **379** (1970) 113.
- [35] C. L. Teske, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **B27** (1972) 296.
- [36] R. Hoppe, W. Losert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **504** (1983) 60.
- [37] H. Klassen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **494** (1982) 20.
- [38] A. P. Perepelitsa, A. V. Sinkevich, *Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.)* **44** (1978) 1241.
- [39] A. Boehlke, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.* **162** (1990) 141.
- [40] B. O. Marinder, P. L. Wang, P. E. Werner, M. Westdahl, A. F. Andersen, D. Louer, *Acta Chem. Scand.* **41** (1987) 152.
- [41] H.-C. Mumm, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.* **142** (1988) 85.
- [42] M. Koop, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **531** (1985) 140.
- [43] E. M. McCarron III, J. C. Calabrese, *J. Solid State Chem.* **62** (1986) 64.
- [44] M. Koop, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **530** (1985) 7.
- [45] E. M. McCarron III, J. C. Calabrese, *J. Solid State Chem.* **65** (1986) 215.
- [46] B. O. Marinder, P. E. Werner, E. Wahlstrom, G. Malmros, *Acta Chem. Scand.* **A34** (1980) 51.
- [47] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajenski, L. W. Rupp, L. F. Schneemeyer, T. Siegrist, R. B. van Dover, P. Marsh, W. F. Beck, Jr., P. K. Gallagher, S. H. Glarum, J. H. Marshall, R. C. Farrow, J. V. Waszcak, R. Hull, P. Trevor, *Nature (London)* **336** (1988) 211.
- [48] K. J. Range, F. Ketteler, *Z. Naturforsch.* **B32** (1977) 1356.
- [49] G. A. Koenig, *Proc. Acad. Nat. Sci. Philadelphia* **1891**, 284.
- [50] C. Frondel, *Am. Mineral.* **26** (1941) 657.
- [51] M. O'Keefe, J.-O. Bovin, *Am. Mineral.* **63** (1978) 180.
- [52] A. Adam, C. Felser-Wenz, H.-U. Schuster, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [53] G. B. Hyde, S. Andersson: *Inorganic Crystal Structures*, Wiley, Chichester 1989, S. 257–271.
- [54] S. J. Hibble, J. Köhler, A. Simon, S. Paider, *J. Solid State Chem.* **88** (1990) 534.
- [55] W. Klemm, G. Wehrmeyer, K. Bade, *Z. Elektrochem.* **63** (1959) 56.
- [56] N. Bukovec, J. Leban, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **563** (1988) 79.
- [57] K. Wahl, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **270** (1952) 69.
- [58] K. Hestermann, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **367** (1969) 261.
- [59] K. Hestermann, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **367** (1969) 249.
- [60] E. N. Brese, M. O'Keefe, R. B. von Dreele, V. G. Young, Jr., *J. Solid State Chem.* **83** (1989) 1.
- [61] M. Jansen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **408** (1974) 97.
- [62] K. Hestermann, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **367** (1969) 270.
- [63] J. S. Kim, J. S. Swineea, H. Steinfink, *J. Less-Common Met.* **156** (1989) 347.
- [64] R. Arpe, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **426** (1976) 1.
- [65] J. C. Bovin, J. Trehoux, D. Thomas, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **99** (1976) 193.
- [66] C. Michel, L. Er-Rakho, B. Raveau, *Rev. Chim. Miner.* **21** (1984) 85.
- [67] S. Schiffner, Hk. Müller-Buschbaum, *Monatsh. Chem.* **117** (1986) 465.
- [68] Hk. Müller-Buschbaum, P. Sonne, J. Less-Common Met., im Druck.
- [69] V. Propach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **435** (1977) 161.
- [70] H. Vincent, B. Bochu, J. J. Aubert, J. C. Joubert, M. Marezio, *J. Solid State Chem.* **24** (1978) 245.
- [71] Y. Ozaki, M. Ghedira, J. Chenevas, J. C. Joubert, M. Marezio, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33** (1977) 3615.
- [72] G. Woltersdorf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **252** (1943) 126.
- [73] D. P. Den Os, *Dissertation*, Universität Leiden 1962.
- [74] H. Rieck, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **379** (1979) 157.
- [75] F. Sapina, J. Rodrigues-Carvaljal, M. J. Sanchis, R. Ibanes, A. Beltram, D. Beltram, *Solid State Commun.* **74** (1990) 779.
- [76] R. Hoffmann, R. Hoppe, W. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [77] C. L. Teske, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **379** (1970) 234.
- [78] C. L. Teske, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **371** (1969) 325.
- [79] M. Jhorth, J. Hyldtoft, *Acta Chem. Scand.* **44** (1990) 516.
- [80] G. Bergerhoff, H. Kasper, *Acta Crystallogr.* **24** (1968) 388.
- [81] H.-R. Freund, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **441** (1978) 103.
- [82] H.-R. Freund, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **B32** (1977) 609.
- [83] H.-R. Freund, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **B32** (1977) 1123.
- [84] C. Michel, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **43** (1982) 73.
- [85] C. L. Teske, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **379** (1970) 234.
- [86] M. Arjomand, D. J. Machin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1061.
- [87] H. Yamane, Y. Miyazaki, T. Hirai, *J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed.* **97** (1989) 140.
- [88] T. Siegrist, S. M. Zahurak, D. W. Murphy, R. S. Roth, *Nature (London)* **334** (1988) 231.
- [89] Hk. Müller-Buschbaum, W. Wollschläger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **414** (1975) 76.
- [90] M. Foex, A. Nancheron, M. Line, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. **250** (1960) 3028.
- [91] R. Fröhler, K. Vorres, *A. E. C. Accession No. 46–246 Rept. Bo. TID 220–207*, Paper E (1965).
- [92] V. F. Savchenko, Ya. S. Rubinshtik, *Vestn. Akad. Nauk Beloruss. SSR Ser. Khim.* **6** (1969) 44.
- [93] B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum, M. Schweizer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **428** (1977) 120.
- [94] B. Knierimen, *Diplomarbeit*, Universität Kiel 1987.
- [95] Hk. Müller-Buschbaum, O. Harneit, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **573** (1989) 7.
- [96] Y. Tokura, H. Takagi, S. Uchida, *Nature (London)* **337** (1989) 345.
- [97] E. Takayama-Miromachi, Y. Matsui, Y. Uchida, F. Izumi, M. Onoda, K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **27** (1988) L2283.

- [98] F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, A. Fujumori, T. Kamiyama, H. Asano, J. Akimitsu, H. Sawa, *Physica C (Amsterdam)* 158 (1989) 440.
- [99] E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, M. Koboyashi, M. Kato, *Physica C (Amsterdam)* 158 (1989) 449.
- [100] J. F. Bringley, S. S. Trail, B. A. Scott, *J. Solid State Chem.* 88 (1990) 590.
- [101] C. L. Teske, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 370 (1969) 134.
- [102] H. Drenkhahn, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 418 (1975) 116.
- [103] Hk. Müller-Buschbaum, A. Tomaszewska, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [104] T. Zeiske, H. A. Graf, H. Dachs, K. N. Clausen, *J. Solid State Commun.* 71 (1989) 501.
- [105] T. Siegrist, L. F. Schneemeyer, S. A. Sunshine, J. Y. Waszczak, *Mater. Res. Bull.* 23 (1988) 1429.
- [106] H.-G. von Schnering, M. Hartweg, L. Walz, T. Popp, M. Becker, M. Schwarz, *Forschungsbericht MPI Stuttgart* (1988).
- [107] R. Kipka, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 419 (1976) 588.
- [108] R. Kipka, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 424 (1976) 1.
- [109] B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch. B31* (1975) 405.
- [110] B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch. B31* (1976) 1183.
- [111] R. Kipka, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 422 (1976) 231.
- [112] D. Groult, M. Hervieu, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 53 (1984) 184.
- [113] W. M. Francombe, B. Lewis, *Acta Crystallogr.* 11 (1958) 696.
- [114] H. Brusset, H. Giller-Pendant, S. D. Vilotis, *Mater. Res. Bull.* 6 (1971) 5.
- [115] U. Lehmann, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 480 (1981) 149.
- [116] P. B. Jamieson, S. C. Abrahams, *Acta Crystallogr. Sect. B24* (1986) 984.
- [117] B. Jasper-Tönnies, Hk. Müller-Buschbaum, *Monatsh. Chem.* 115 (1984) 1151.
- [118] S. Andersson, *Acta Chem. Scand.* 19 (1965) 2285.
- [119] M. Lundberg, *Acta Chem. Scand.* 19 (1965) 2274.
- [120] H.-G. von Schnering, L. Aleandri, *J. Less-Common Met.*, im Druck.
- [121] R. Kipka, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch. B31* (1976) 1067.
- [122] R. Kipka, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch. B32* (1977) 121.
- [123] W. Leib, *Diplomarbeit*, Universität Kiel 1983.
- [124] W. Gutau, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.* 152 (1989) L11.
- [125] M. T. Weller, D. R. Lines, *J. Chem. Soc. Chem. Common.* 1989, 484.
- [126] E. F. Paulus, G. Michl, H. Fueß, I. Yehia, U. Löchner, *J. Solid State Chem.*, im Druck.
- [127] C. Müller, *Diplomarbeit*, Universität Kiel 1989.
- [128] L. Er-Rakho, C. Michel, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 73 (1988) 514.
- [129] Y. Tokura, J. B. Torrance, A. I. Nazal, T. C. Huang, C. Ortiz, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7555.
- [130] N. Murayama, S. Sagakuchi, R. Wakai, E. Sudo, A. Tsuzuki, Y. Torii, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* 27 (1988) L55.
- [131] J. Y. Lee, J. S. Kim, J. S. Swinnea, H. Steinfink, *J. Solid State Chem.* 84 (1990) 335.
- [132] C. Michel, L. Er-Rakho, M. Hervieu, J. Pannetier, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 68 (1987) 143.
- [133] U. Geiser, L. C. Porter, H. H. Wang, T. A. Allen, J. M. Williams, *J. Solid State Chem.* 73 (1988) 243.
- [134] T. Sowa, M. Hiratani, K. Miyauchi, *J. Solid State Chem.* 84 (1990) 178.
- [135] S. N. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Crystallogr.* 11 (1958) 54.
- [136] N. Nguyen, L. Er-Rakho, C. Michel, J. Choisnet, B. Raveau, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 891.
- [137] N. Nguyen, J. Choisnet, B. Raveau, *Mater. Res. Bull.* 17 (1982) 567.
- [138] K. Mader, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 559 (1988) 89.
- [139] A. Lalla, Hk. Müller-Buschbaum, *Rev. Chim. Miner.* 24 (1987) 605.
- [140] A. Lalla, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [141] R. Vogt, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [142] D. Mercurio-Lavaud, B. Frit, *Acta Crystallogr. Sect. B29* (1973) 2737.
- [143] J. R. Rea, E. Kostiner, *J. Solid State Chem.* 7 (1973) 17.
- [144] J. Galy, D. Lavaud, *Acta Crystallogr. Sect. B27* (1971) 1005.
- [145] W. Gutau, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 582 (1990) 21.
- [146] S. Schiffler, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 540/541 (1986) 243.
- [147] J. Aride, S. Flandroise, M. Taibi, M. Boukhari, M. Drillon, J. L. Soubeyroux, *Solid State Commun.* 72 (1989) 459.
- [148] R. Vogt, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [149] C. Calvo, R. Faggiani, *Acta Crystallogr. Sect. B31* (1975) 603.
- [150] D. Mercurio-Lavaud, B. Frit, *C. R. Séances Acad. Sci. Ser. C* 277 (1973) 1101.
- [151] R. Vogt, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [152] L. Kihlborg, R. Norresham, B. Olivecrona, *Acta Crystallogr. Sect. B27* (1971) 2066.
- [153] L. Katz, A. Kasenally, L. Kihlborg, *Acta Crystallogr. Sect. B27* (1971) 2071.
- [154] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, P. B. Jamieson, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 2619.
- [155] J. M. Longo, P. M. Raccah, *J. Solid State Chem.* 6 (1973) 526.
- [156] J. P. Attfield, G. Ferey, *J. Solid State Chem.* 80 (1989) 112.
- [157] B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 417 (1975) 68.
- [158] B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 433 (1977) 152.
- [159] B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 429 (1977) 88.
- [160] L. L. Miller, X. L. Wang, S. X. Wang, C. Stassis, D. C. Johnston, J. Faber, Jr., C.-K. Loong, *Phys. Rev. B41* (1990) 1921.
- [161] D. Reinen, H. Weitzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 424 (1976) 31.
- [162] S. Siegel, H. R. Hoekstra, *Acta Crystallogr. Sect. B24* (1968) 967.
- [163] W. Gutau, *Dissertation*, Universität Kiel 1990.
- [164] J. R. Rea, P. W. Bless, E. Kostiner, *J. Solid State Chem.* 5 (1972) 446.
- [165] B. Chamberland, *J. Solid State Chem.* 1 (1970) 138.
- [166] R. D. Shannon, C. Calvo, *Acta Crystallogr. Sect. B29* (1973) 1338.
- [167] A. Bystroem, G. Hoek, B. Mason, *Ark. Kemi Mineral. Geol.* B15 (1942) 1.
- [168] Noureddin-Habibi, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1976, 77.
- [169] Y. Grinetti, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 63 (1954) 209.
- [170] H. Voellenkle, A. Wittmann, H. Nowotny, *Monatsh. Chem.* 98 (1967) 1352.
- [171] J. C. Joubert, J. C. Grenier, A. Durif, *C. R. Séances Acad. Sci. 26* (1965) 2472.
- [172] A. Durif, J. C. Grenier, J. C. Joubert, Duc-Tran-Qui, *Bull. Soc. Fr. Minéral Cristallogr.* 89 (1966) 407.
- [173] C. Calvo, D. Manolescu, *Acta Crystallogr. Sect. B29* (1973) 1743.
- [174] J. C. Joubert, A. Casalot, P. Hagenmüller, *J. Solid State Chem.* (1970) 531.
- [175] R. D. Shannon, C. Calvo, *Can. J. Chem.* 50 (1972) 3944.
- [176] C. Greaves, P. R. Slater, *Solid State Commun.* 73 (1990) 629.
- [177] E. Gebert, L. Kihlborg, *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 221.
- [178] H.-P. Christian, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* B29 (1974) 713.
- [179] T. Popp, M. Hartweg, H.-G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* 286 (1988) 238.