

Neue Zwischenphasen der Zusammensetzung $\text{La}_{2n+2}\text{Cu}_n + 4\text{O}_{4n+7}$ im La-Cu-O-System; Kristallstruktur und thermische Stabilität von $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ **

Von Rolf Norrestam*, Mats Nygren und Jan-Olov Bovin

Professor Hans Georg von Schnering
zum 60. Geburtstag gewidmet

Im System Lanthanoxid/Kupfer(II)-oxid galt bislang La_2CuO_4 als die einzig existente Zwischenphase (z. B.^[1, 2]). Diese Phase ist vor allem deshalb interessant, weil Verbindungen wie $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ mit $\text{M} = \text{Sr}$ und Ba , die den gleichen Strukturtyp aufweisen, Supraleiter mit Sprungtemperaturen oberhalb 30 K sind^[3]. Wir beschreiben nun eine neue Phase, die wir bei dem Versuch erhielten, La_2CuO_4 -Einkristalle nach dem von Chen et al.^[4] für die Züchtung von Kristallen der Zusammensetzung $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ aus einer CuO-Schmelze vorgeschlagenen Syntheschema zu züchten. Die Pulver-Röntgenaufnahmen der Proben zeigten intensive zusätzliche Linien, die in den Proben enthaltenen nadelförmigen Kristallen zugeordnet werden konnten. Diese wurden als $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ identifiziert.

Pulverproben der Zusammensetzungen $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ und $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$ wurden durch Erhitzen von Tabletten aus gründlich vermischtem La_2O_3 (getrocknet) und CuO erhalten. Die in Pt-Behälter eingebrachten Tabletten wurden an Luft oder in einer Sauerstoffatmosphäre 15 bis 20 h auf 1050 bis 1125°C erhitzt und anschließend durch Abkühlen außerhalb des Ofens gequenchet. Im Temperaturbereich zwischen 1075 und 1100°C wurden nahezu einphasige Proben erhalten. Ein geringer Überschuß an CuO scheint die Bildung von $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ zu begünstigen. Außerhalb dieses Temperaturbereichs dominiert die La_2CuO_4 -Phase. Es wurde versucht, La^{3+} -Ionen in $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ teilweise durch zweiwertige Ionen wie Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} oder vierwertige Ionen wie Ce^{4+} und Th^{4+} zu ersetzen. Kristalle mit für elektrische Messungen geeigneter Größe wurden aus einer CuO-Schmelze gezüchtet. Alle erhaltenen Pulverproben wurden über ihre mit einer Guinier-Hägg-Kamera aufgenommenen Pulver-Röntgendaten charakterisiert.

Aus der Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse^[5] folgten aufgrund der systematischen Auslöschungen als Raumgruppen Cn oder $C2/n$. Die Verteilung der normierten Struktur-faktoren^[6] und die Ergebnisse der Strukturverfeinerung führten zur Wahl der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/n$. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst. Die Verfeinerung der Besetzung der Sauerstofflagen ergab keine nennenswerte Abweichung von 100%. Atomkoordinaten und thermische Parameter sind in Tabelle 1, ausgewählte Atomabstände in Tabelle 2 aufgeführt.

Abbildung 1 zeigt die Struktur von $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. Charakteristisch für sie sind La_2CuO_4 -Schichten, die die Breite von zwei Oktaedern (um Cu(1)) haben (Abb. 1 und^[7, 8]) und die durch „Wände“ aus den Sauerstoff-Koordinationspolyedern der Atome Cu(2) und Cu(3) (siehe Abb. 2) getrennt sind. Die Koordinationspolyeder der Wände sind mit denen

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und thermische Parameter ($\times 10^4 \text{Å}^2$) für die Struktur von $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$.

Atom	x	y	z	U
La(1)	1133.5(2)	5206(1)	2317.2(1)	62(1)
La(2)	4023.5(2)	5345(1)	1347.3(1)	64(1)
La(3)	1265.8(2)	4934(1)	981.9(1)	65(1)
Cu(1)	2572.4(4)	158(2)	1808.0(2)	61(1)
Cu(2)	4356.7(5)	3761(2)	287.4(2)	102(2)
Cu(3)	2635.3(5)	-52(2)	391.5(2)	84(1)
O(1)	2621(3)	54(11)	1100(1)	92(5)
O(2)	2583(3)	5165(10)	1810(1)	102(5)
O(3)	790(3)	-277(11)	385(1)	102(6)
O(4)	787(3)	387(11)	1620(1)	115(6)
O(5)	4358(3)	283(12)	2081(1)	130(6)
O(6)	2910(3)	4913(11)	351(1)	114(6)
O(7)	4517(3)	531(11)	852(1)	95(6)
O(8)	2500	164(15)	2500	87(7)

Tabelle 2. Kupfer-Sauerstoff-Abstände in $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$.

Cu(1)-O(1) 1.971(4)	Cu(2)-O(3) 1.982(4)	Cu(3)-O(1) 1.959(4)
Cu(1)-O(2) 1.875(4)	Cu(2)-O(3) 1.909(4)	Cu(3)-O(3) 2.562(4)
Cu(1)-O(2) 1.880(4)	Cu(2)-O(6) 2.102(5)	Cu(3)-O(6) 1.937(5)
Cu(1)-O(4) 2.421(5)	Cu(2)-O(7) 1.947(4)	Cu(3)-O(6) 1.911(5)
Cu(1)-O(5) 2.428(5)	Cu(2)-O(7) 2.963(4)	Cu(3)-O(6) 2.022(5)
Cu(1)-O(8) 1.934(4)		Cu(3)-O(7) 2.649(4)

der Schichten eckenverknüpft. Die irregulären Koordinationsgeometrien um Cu(2) und Cu(3) zeigen gewisse Ähnlichkeiten mit denen, die in den $\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ -Phasen^[9] mit $\text{M}' =$ kleineres dreiwertiges Seltenerdenelement auftreten.

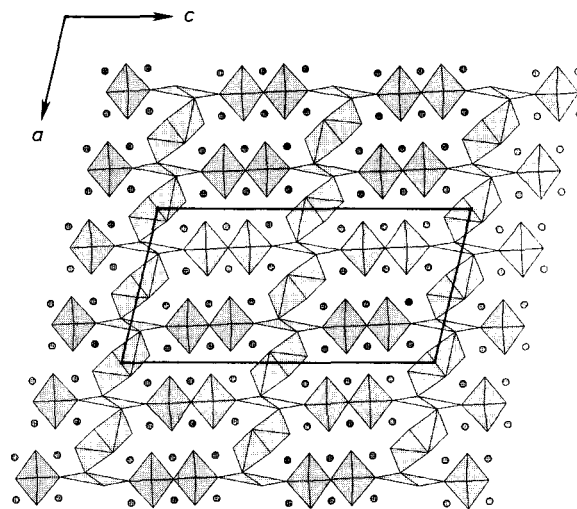


Abb. 1. Polyederdarstellung der Struktur von $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, projiziert entlang [010]. Zur besseren Übersicht sind nur die Koordinationspolyeder um die Cu-Atome gezeigt. Die Positionen der La-Atome sind durch Kreise angedeutet.

Das Polyeder um Cu(2) in $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ kann als abgeflachtes Tetraeder mit Cu-O-Abständen zwischen 1.91 und 2.10 Å angesehen werden, wenn nur Nachbarn berücksichtigt werden, die maximal 2.96 Å entfernt sind. Zwei derartige Tetraeder haben jeweils eine gemeinsame Kante. Diese Einheiten sind mit in Richtung der b-Achse unendlichen Bändern aus kantenverknüpften Polyedern um Cu(3) verbunden (Abb. 2). Die Koordinationsgeometrie um Cu(3) kann näherungsweise als ein gestrecktes Oktaeder beschrieben werden. Die Längen der vier nahezu äquatorialen Cu-O-Bindungen liegen zwischen 1.91 und 2.02 Å, die der axialen betragen etwa

[*] Prof. Dr. R. Norrestam, Prof. Dr. M. Nygren
Departments of Inorganic and Structural Chemistry
Arrhenius Laboratory
Stockholm University
S-10691 Stockholm (Schweden)
Doz. J.-O. Bovin
National Center for HREM, Chemical Center
University of Lund
P.O. Box 124, S-22100 Lund (Schweden)

[**] Diese Arbeit wurde vom Swedish Natural Science Research Council gefördert. Wir danken A. Sjödin und M. Ekelund für die Hilfe bei den präparativen Arbeiten.

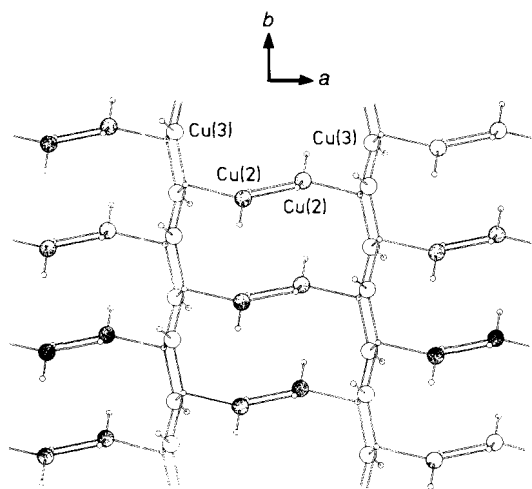


Abb. 2. Kugel-Stab-Darstellung – senkrecht zu (001) – der Atomanordnung in den „Wänden“ zwischen den La_2CuO_4 -Schichten in $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$.

2.6 Å. Die durchschnittlichen Bindungslängen für die Cu- und die La-Atome liegen im erwarteten Bereich^[10].

Die strukturellen Gegebenheiten innerhalb der La_2CuO_4 -Schichten entsprechen denen in La_2CuO_4 (Tabelle 2 und^[7,8]), d. h. es liegen ein gestrecktes Oktaeder um Cu(1) und neunfach koordinierte La^{3+} -Ionen (im Bereich bis 3.2 Å) vor. Man kann daher erwarten, daß auch $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ -ähnliche Phasen mit einer anderen Breite der La_2CuO_4 -Schichten existieren. Diese hätten die allgemeine Zusammensetzung $\text{La}_{2n+2}\text{Cu}_n + 4\text{O}_{n+7}$ [$\text{La}_4\text{Cu}_5\text{O}_{11}$, $\text{La}_6\text{Cu}_6\text{O}_{15}$ (= $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$), $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$, $\text{La}_{10}\text{Cu}_8\text{O}_{23}$, ..., La_2CuO_4], mit $n = 1 - \infty$ als Zahl der kantenverknüpften CuO_6 -Oktaeder zwischen den La_2CuO_4 -Schichten. Die Zusammensetzung der Phasen läßt sich auch mit der allgemeinen Formel $m\text{La}_2\text{CuO}_4 \cdot 3\text{CuO}$ ($m = 2, 3, \dots$) beschreiben, um das Vorliegen von La_2CuO_4 -Einheiten besonders hervorzuheben. Die Dimensionen der Elementarzellen würden im Idealfall nur in Richtung der *c*-Achse um (jeweils) 7.5 Å zunehmen.

Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HREM) an $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ - und $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$ -Kristallen zeigt, daß einige Kristalle viele Strukturdefekte aufweisen^[11]. Manchmal existieren die ersten drei Verbindungen der Reihe nebeneinander in einem Kristall, aber es gibt auch Kristalle von $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ nahezu ohne Defekte. Die erhaltenen HREM-Bilder (Abb. 3a) sind in Einklang mit der aus Röntgenbeugungsdaten ermittelten Struktur der Verbindung mit $n = 2$. Aus den Bildern von Kristallen der Zusam-

mensetzung $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$ (Abb. 3b) folgt die für $n = 3$ vorher gesagte Struktur.

Die Strukturen der Glieder dieser homologen Reihe unterscheiden sich von denen der unterhalb von ca. 900°C stabilen Reihe der allgemeinen Zusammensetzung $\text{La}_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, \dots$), die von Davies und Tilley^[12] bei HREM-Untersuchungen nachgewiesen wurden. Aus dieser Serie konnten keine Proben isoliert werden, die größeren Mengen an Verbindungen mit $n > 1$ enthielten. Während man unsere Serie mit der allgemeinen Formel $m\text{La}_2\text{CuO}_4 \cdot 3\text{CuO}$ beschreiben kann, läßt sich die Reihe von Davies und Tilley allgemein als $m\text{LaCuO}_3 \cdot \text{La}_2\text{CuO}_4$ formulieren, was die verschiedenen die Struktur bestimmenden Grundbausteine zum Ausdruck bringt. Die zweite Serie enthält demnach sowohl Cu^{2+} - als auch Cu^{3+} -Ionen während in unserer nur Cu^{2+} -Ionen auftreten.

Die Elementarzelle von $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ hat folgende Dimensionen: $a = 13.877(2)$, $b = 3.750(1)$, $c = 27.571(3)$ Å, $\beta = 102.87(1)^\circ$. Sie wurden aus 46 unabhängig indizierten Pulverdiagrammlinien ermittelt und stimmen gut mit den für den Einkristall erhaltenen Werten überein. Das Tempern von Proben der nominellen Zusammensetzung $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$ bei 1075°C führte zu Proben, die hauptsächlich aus der Phase $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$ bestanden. Das für die Phase zu erwartende Pulverdiagramm wurde unter Verwendung von Atomkoordinaten, die unter geometrischen Gesichtspunkten abgeleitet wurden, berechnet^[13]. Die aus den Pulveraufnahmen abgeleiteten und verfeinerten Zellparameter für $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$ ($a = 13.833(3)$, $b = 3.761(1)$, $c = 35.128(8)$ Å, $\beta = 103.59(3)^\circ$) stimmen gut mit den vorhergesagten überein.

Die elektrischen Eigenschaften von $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ wurden in Vier-Punkt-Leitfähigkeitsmessungen an Einkristallen von bis zu 1 mm Länge^[14] und an Pulvern, deren Hauptphase $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ war, untersucht. Diese Untersuchungen zeigten, daß $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ein Isolator ist. Der enge Temperaturbereich, in dem die $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ -Phase stabil ist (1075–1100°C), dürfte die Synthese von Proben verhindern, in denen La^{3+} -Ionen teilweise durch M^{2+} - oder M^{4+} -Ionen ersetzt sind. Tatsächlich erhielten wir bei derartigen Versuchen nur Proben, die La_2CuO_4 , $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ und CuO enthielten, nicht aber solche mit $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ als Bestandteil. Um zusätzlichen Sauerstoff in die Struktur einzubauen, wurden Pulver, deren Hauptphase $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ bildete, bei 800, 400 und 200°C unter einem Sauerstoffdruck von 150 atm 24 h, 48 h bzw. 1 Woche getempert. Der Sauerstoffgehalt der Proben – thermogravimetrisch bestimmt – war vor und nach dem Tempervorgang derselbe ($\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_{5 \pm 0.01}$). Den elektrischen Messungen zufolge waren die Proben nach wie vor Isolatoren. $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ -Proben, die bei 900°C in einer N_2 -Atmosphäre getempert wurden, zersetzten sich zu La_2CuO_4 und CuO.

Eingegangen am 30. Januar 1991 [Z4413]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, 87138-88-3; $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$, 134131-22-9; La_2O_3 , 1312-81-8; CuO 1317-38-0.

- [1] D. Klibanow, K. Sujata, T. O. Mason, *J. Am. Ceram. Soc.* **71** (1988) C267–C269.
- [2] W. Wong-Ng, B. Paretkin, E. R. Fuller, Jr., *J. Solid State Chem.* **85** (1990) 117–132.
- [3] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys.* **B64** (1986) 189–193.
- [4] C. Chen, B. E. Watts, B. M. Wanklyn, P. Thomas, *Solid State Commun.* **6** (1988) 611–612.
- [5] $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, $M_r = 484.9$, monoklin, Raumgruppe $C2/n$, $Z = 12$, $a = 13.893(9)$, $b = 3.754(2)$, $c = 27.587(11)$ Å, $\beta = 102.84(7)^\circ$, $V = 1403(1)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 6.89(1)$ g cm⁻³, $M_{\text{Ox}} (\lambda = 0.71069 \text{ Å}, \mu = 623 \text{ cm}^{-1})$, Stoe-AED ($\omega/2\theta$ -Scan), $T = 291(1)$ K, Kristallgröße $0.036 \times 0.040 \times 0.32 \text{ mm}^3$, $\sin \theta_{\text{max}} / \lambda = 1.0 \text{ Å}^{-1}$, 5208 beobachtete, 5075 unabhängige und 2965 Reflexe mit $I > 5\sigma(I)$; Lorentz-, Polarisations- und numerische Absorptionskorrektur (Transmissionsfaktor 0.07–0.20), $R_{\text{int}} = 0.026$ nach Korrektur; Schweratommethode zur Strukturlösung; La- und Cu-Atome wurden

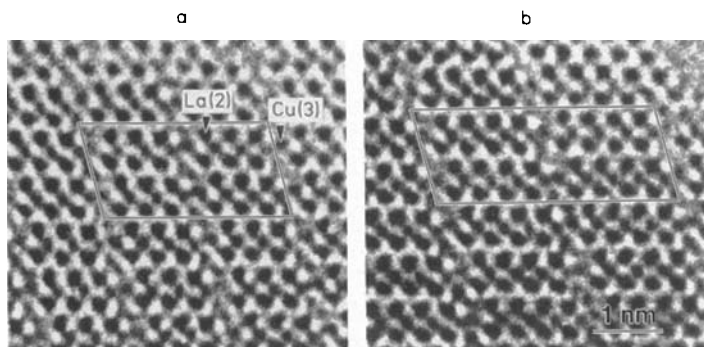


Abb. 3. HREM-Aufnahmen (JEM-4000EX) dünner Kristallbruchstücke von a) $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ und b) $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$ in Richtung [010]. Die Metallatomepositionen sind als schwarze Punkte zu erkennen, und die La(2)- und Cu(3)-Positionen sind mit Pfeilen markiert.

anisotrop, O-Atome isotrop verfeinert; 85 verfeinerte Parameter; R (R_w) = 0.028 (0.032) für Reflexe mit $w = (\sigma|F|^2 + 0.0002 |F|^2)^{-1}$. $R_w = 0.042$ für alle 5075 Reflexe; Restelektronendichte (max.) = $1.0 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55288, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

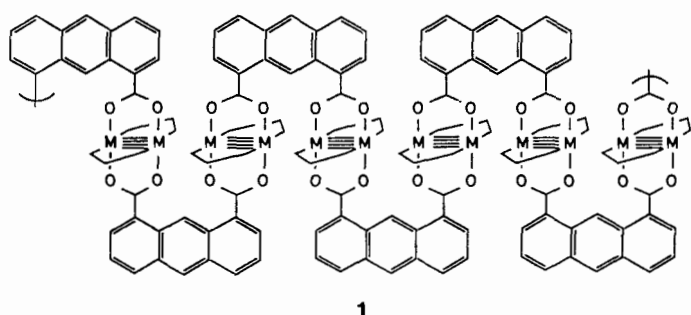
- [6] T. Srikrishnan, S. Partasarathy, *Z. Kristallogr.* 131 (1970) 186–195.
 [7] J. M. Longo, P. M. Raccach, *J. Solid State Chem.* 6 (1973) 526–531.
 [8] B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum, M. Schweizer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 428 (1977) 120–124.
 [9] H.-R. Freund, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 441 (1978) 103–106.
 [10] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (1975) 751–767.
 [11] J.-O. Bovin, R. Norrestam, M. Nygren, G. Svensson, unveröffentlicht.
 [12] A. H. Davies, R. J. D. Tilley, *Nature (London)* 326 (1987) 859–861.
 [13] K. Yvon, W. Jeitscho, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* 10 (1977) 73–74.
 [14] T. Hörlin, T. Niklewski, M. Nygren, *Chem. Scr.* 13 (1978) 201.

1,8-Naphthyridinyl-2,7-dioxido-verbrückte Mo-Mo-Vierfachbindungssysteme; Modellsubstanzen für lineare kettensteife Polymere $\text{[M}^n\text{M} \sim \sim \text{M}^n\text{M}]_x^{}$**

Von Roger H. Cayton, Malcolm H. Chisholm*, John C. Huffman und Emil B. Lobkovsky

Professor Hans Georg von Schnering zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Reaktionen zwischen 1,8-Anthracendicarbonsäure und Verbindungen des Typs $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ führen zu Substanzen, die man als kettensteife Polymere – wie in 1 veranschaulicht – formuliert^[1]. Diese Materialien neigen dazu, in THF unlöslich zu werden, wenn der Polymerisationsgrad x

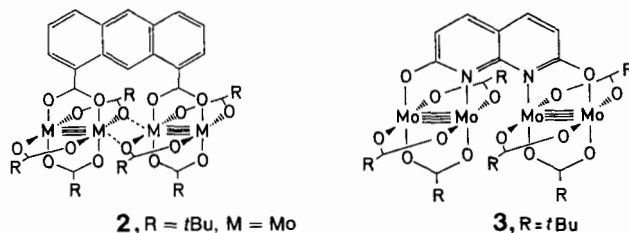


gegen 10 geht. In der Hoffnung, löslichere Polymere zu erhalten, testeten wir langkettige Carboxylate (Seifen) RCO_2^- als Liganden. Das Dimer $[\{\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CtBu})_3\}_2(\mu\text{-C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4)]$ 2 wurde bereits synthetisiert und ziemlich gründlich untersucht^[2]. Es konnten jedoch keine Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignet waren.

Wir beschreiben nun die Synthese des 1,8-Naphthyridinyl-2,7-dioxido-verbrückten Dimers 3, einer Modellschubstanz für eine vierkernige Untereinheit des Naphthyridinyl-dioxido-verbrückten Polymers 4.

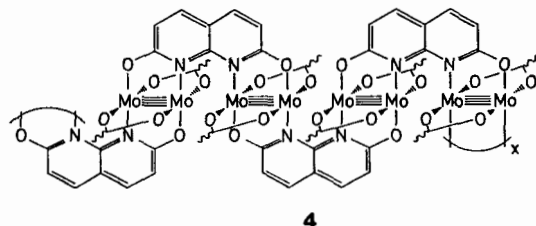
[*] Prof. M. H. Chisholm, Dr. R. H. Cayton, Dr. J. C. Huffman, Dr. E. B. Lobkovsky
 Department of Chemistry and Molecular Structure Center
 Indiana University
 Bloomington, IN 47405 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unter anderem durch ein Stipendium für R. H. C. gefördert. – n steht für die Zahl der Bindungen zwischen den beiden Metallzentren.



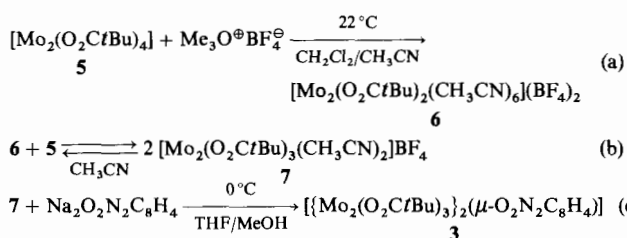
2, R = tBu, M = Mo

3, R = tBu



4

Die Synthese von 3 gelang gemäß den Gleichungen (a) bis (c). Aus THF wurden orangefarbene Kristalle der Verbindung 3 erhalten. Die röntgenstrukturanalytisch bestimmte



Molekülstruktur^[4] ist in Abbildung 1 zu sehen. Entlang der Mo_4 -„Kette“ alternieren die Metall-Metall-Abstände stark, was mit der Annahme in Einklang ist, daß zwei lokalisierte Mo-Mo-Vierfachbindungssysteme durch eine 1,8-Naphthyridinyl-2,7-dioxido-Brücke verbunden sind. Die beiden

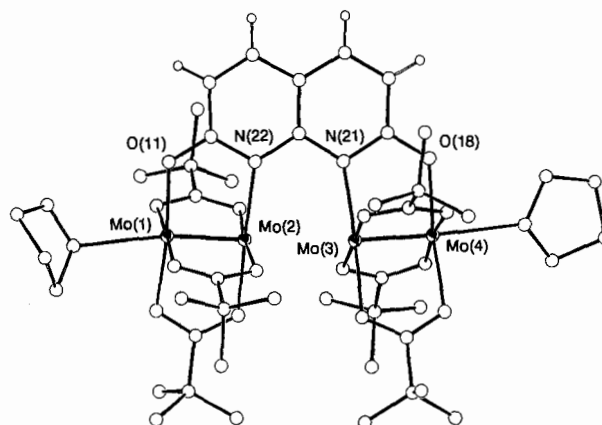


Abb. 1. Kugel-Stab-Darstellung der Struktur von 3 · 2 THF im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å]: Mo(1)–Mo(2) 2.0960(3), Mo(2)–Mo(3) 3.171(1), Mo(3)–Mo(4) 2.0963(4), Mo(1)–O(THF) 2.5596(4), Mo(4)–O(THF) 2.4943(4), Mo(1)–O(11) 2.0626(4), Mo(4)–O(18) 2.0662(4), Mo(2)–N(22) 2.1871(4), Mo(3)–N(21) 2.1682(5), Mo–O(Pivalat) 2.11(1).

Mo_2 -Einheiten sind etwas gegeneinander gedreht (Mo-Mo-Mo 149°), da so ein μ -Carboxylatoligand der Mo_2 -Einheit ein Mo-Atom der nächsten Mo_2 -Einheit koordinieren kann und damit dem Bestreben der Mo-Atome, auch entlang der Mo-Mo-Achse an Sauerstoffatome gebunden zu sein, Rechnung getragen wird. Diese Mo-O-Koordination wird bei festen und flüssigkristallinen Phasen von $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ -