

Darstellung und Struktur dreier verschiedener Bis(ethylenediamin)-kupfer(II)-tetraborate

Preparation and Structure of Three Different Bis(ethylenediamine) Copper(II) Tetraborates

Mahmood Shakibaie-Moghadam, Ulrich Timper, Gert Heller*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,
Fabeckstraße 34/36, D-14195 Berlin

Z. Naturforsch. **49b**, 627–634 (1994); eingegangen am 19. November 1993

Bis(ethylenediamino) Copper Tetraborates, Boric Acid Molecules, Preparation,
Crystal Structure

Three different bis(ethylenediamine) Copper(II) tetraborates have been prepared:
 $\text{Cu}(\text{en})_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{B}(\text{OH})_3$ (**A**), $2(\text{Cu}(\text{en})_2\text{B}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**B**) and
 $\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})\{\text{Ag}(\text{en})_2\} \cdot (\mu\text{-H}_2\text{O})\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2\}$ (**C**).

The crystal structure analyses of **A** (monoclinic, P_{2_1}/c , $a = 1282.5(1)$, $b = 1020.8(1)$, $c = 1510.5(2)$ pm; $\beta = 96.66(1)^\circ$, $Z = 4$), **B** (monoclinic, P_c , $a = 1254.4(1)$, $b = 914.1(1)$, $c = 1594.2(2)$ pm; $\beta = 94.79(1)^\circ$, $Z = 2$) and **C** (triclinic, P_1 , $a = 846.3(3)$, $b = 917.9(3)$, $c = 928.1(7)$ pm; $\alpha = 93.71(6)^\circ$, $\beta = 104.79(3)^\circ$, $\gamma = 103.23(2)^\circ$; $Z = 1$) show that all compounds contain the tetraborate ion $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$. In **A** and **B**, there are tetraborate ions and boric acid molecules. The coordination sphere of the Cu^{2+} ion is Jahn-Teller distorted, coordinated by 2 en groups with 4 Cu–N distances between 196 and 206 pm, as well as by 2 OH groups with Cu–O distances of 251 to 274 pm.

In **C**, the Cu^{2+} ion is surrounded by 6 OH groups, and the Ag^+ ion by 2 en and 2 $\mu\text{-H}_2\text{O}$ molecules.

Einleitung

Wasserhaltige Kupferborate können sehr interessante Strukturen besitzen. So haben $\text{K}_5\text{H}\{\text{Cu}_4\text{O}[\text{B}_{20}\text{O}_{32}(\text{OH})_8]\} \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_5\text{H}\{\text{Cu}_4\text{O}[\text{B}_{20}\text{O}_{32}(\text{OH})_8]\} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ das Anion Icosaboro- μ_4 -oxo-tetra-cuprat(II)(6–), welches das größte bisher isolierte Boration mit 20 Boratomen enthält [1].

$\text{Tl}_4\text{Cu}[\text{Cu}_2\text{B}_{18}\text{O}_{28}(\text{OH})_8]$ enthält isolierte Cu^{II} -Boratchelate mit 18 Boratomen [2]. $\text{Na}_6\{\text{Cu}_2[\text{B}_{16}\text{O}_{24}(\text{OH})_{10}]\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ enthält isolierte Cu^{II} -boratchelat-Komplexe mit 16 Boratomen [3]. Einige Alkali- Cu^{II} -Verbindungen sind noch nicht vollständig aufgeklärt [4, 5].

Auch in der Natur kommen Cu^{II} -borate vor, zum Beispiel das Mineral Bandylit $\text{Cu}[\text{B}(\text{OH})_4]\text{Cl}$ [6–8] sowie das Mineral Hemmelit, $\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{OH})_4[\text{B}(\text{OH})_4]_2$, wobei die Boratome isolierte $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ -Ionen und die Cu-Atome eine quadratisch-planare Koordination mit den OH-Gruppen bilden [9].

In Gegenwart von Ethylenediamin fällt aus wäßriger Lösung neben ethylenediaminhaltigen Kupfer(II)-tetraboraten auch Ethylenediammoniumtetraborat $\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_3)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\}$ in Form farbloser Kristalle aus, von dem die Kristallstruktur bekannt ist [10].

Die Idee zur Synthese der hier beschriebenen Verbindungen brachte die Arbeit von Miyamoto und Ichida [11], welche durch Anionenaustausch ein Platindiborat erhalten haben.

Während unserer Arbeiten erschien 1992 eine Arbeit zur Strukturanalyse von Verbindung **A** [12]: $\text{CuO}(\text{en})_2 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, das formal ein Hexaborat ist, enthält in seiner Struktur zwei Moleküle H_3BO_3 und isolierte $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ -Ionen. Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P_{2_1}/a mit $a = 1512,5(4)$, $b = 1285,1(3)$ und $c = 1022,4(2)$ pm, $\gamma = 96,61(2)^\circ$, $Z = 4$, $R = 4,6\%$ und $R_w = 5,0\%$.

Experimentelles

1.) Darstellung der Verbindungen **A**, **B** und **C**:

A: 4,8 g (19,9 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (p.A., Fa. Merck) werden in 10 ml (110 mmol) Ethylenediammoniummonohydrat (Fa. Merck) und 200 ml ionenfreiem Wasser gelöst. Die dunkelblaue Lösung

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Gert Heller.

wird über einen mit OH-Ionen belegten Anionenaustauscher (Dowex 1×1) mit einer Tropfgeschwindigkeit von einem Tropfen pro Sekunde in eine Vorlage, bestehend aus 6,18 g (100 mmol) Borsäure (p.A., Fa. Merck), gegeben. Bei 50 °C und konstantem Rühren verfärbt sich die in der Vorlage befindliche Lösung violett. Die bis auf ca. 500 ml verdünnte Lösung wird an einem Rotationsverdampfer auf 80 ml eingeengt (pH = 10,6). Die nach zwei Tagen auskristallisierte Substanz wird abfiltriert und über CaCl₂ getrocknet.

Die Analysenergebnisse wurden potentiometrisch und elementaranalytisch ermittelt.

Analyse: C₄H₂₆B₆CuN₄O₁₅ (Molgewicht = 498,78 g/mol)

Gef. Cu 12,57 B 12,96 C 9,43 H 4,55 N 10,56%,
Ber. Cu 12,76 B 13,00 C 9,63 H 5,25 N 11,23%.

B: 1,56 g (19,6 mmol) CuO und 7,34 g (119 mmol) Borsäure werden in 10 ml Ethyldiaminmonohydrat und 400 ml ionenfreiem Wasser bei 50 °C zwei Tage lang langsam durch Rühren in Lösung gebracht. Die tiefblaue Lösung wird an einem Rotationsverdampfer auf 80 ml eingeengt (pH = 10). Die nach einem Tag auskristallisierte rubinrote Substanz wird isoliert und über CaCl₂ getrocknet.

Analyse: C₈H₅₂B₁₀Cu₂N₈O₂₇ (927,95)

Gef. Cu 13,52 B 11,79 C 10,48 H 5,31 N 11,74%,
Ber. Cu 13,72 B 11,65 C 10,36 H 5,65 N 12,08%.

C: 4,8 g (19,9 mmol) Cu(NO₃)₂·3H₂O werden in 10 ml Ethyldiaminmonohydrat und 200 ml CO₂-freiem Wasser in Gegenwart von 0,17 g (1 mmol) AgNO₃ gelöst (als Katalysator gedacht). Die dunkelblaue Lösung wird über einen mit OH-Ionen belegten Anionenaustauscher (Dowex 1×1) mit einer Tropfgeschwindigkeit von einem Tropfen pro Sekunde in eine Vorlage, bestehend aus 16,3 g (42,6 mmol) Borax (p.A., Fa. Merck) und 0,45 g (7,3 mmol) Borsäure gegeben. Bei 50 °C und konstantem Rühren verfärbt sich die Lösung violett. Die bis auf etwa 500 ml verdünnte Lösung wird an einem Rotationsverdampfer auf 100 ml eingeengt (pH = 11,5).

Die nach einem Tag auskristallisierte Substanz wird abfiltriert und über CaCl₂ getrocknet.

Analyse: C₄H₃₆Ag_{0,6}B₈Cu_{1,4}N₄Na_{0,6}O₂₄ (778,31)

Gef. Ag 0,50 Cu 17,81 B 11,13 C 6,68 H 4,78 N 7,68 Na 2,80%,
Ber. (für die im untersuchten Kristall gefundene, oben angegebene Stöchiometrie)
Ag 8,32 Cu 11,43 B 11,11 C 6,17 H 4,66 N 7,20 Na 1,77%.

Die gefundenen Werte beziehen sich auf die Analyse einer gesamten Kristallcharge. Bei der Auswahl der Kristalle für die Strukturanalyse muß einer der Kristalle unter dem Mikroskop am geeignetsten erschienen sein, in dem sich das zugesetzte Silber stark angereichert hat, wie die Röntgenstrukturuntersuchung dann ergab. Für Polyborate ist es typisch, daß sie aus Lösungen auskristallisieren, die einen mehr oder weniger starken Überschuß an der B₂O₃-Komponente enthalten. Auch das Verhältnis der Kationen bei „Doppelboraten“ entspricht häufig nicht der Zusammensetzung der Mutterlösung [13].

2) Kristalldaten und Strukturbestimmungen

Die Bestimmung der Kristalldaten erfolgte aus Einkristall-Diffraktometermessungen; die Gitterkonstanten wurden an 15 bzw. 20 Reflexen hoher Beugungswinkel verfeinert.

Angaben über die Intensitätsmessungen und über die Strukturbestimmung sind in Tab. I aufgeführt. In Tab. II sind die Lageparameter und Temperaturfaktoren, in Tab. III die wichtigsten Atomabstände und in Tab. IV die wichtigsten Bindungswinkel angegeben.

Startkoordinaten wurden mit Hilfe des Programms SHELXS-86 [14] (direkte Methoden) erhalten. Die Positionen weiterer Atome wurden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen. Hierfür sowie für die Verfeinerung und weitere Rechnungen wurden Programme des Systems XTAL 2,2 [15] verwendet.

Empirische Absorptionskorrekturen wurden mit dem Programm DIFABS [16] durchgeführt*.

Strukturbeschreibungen

In A (Abb. 1) ist das Cu^{II}-Ion Jahn-Teller-verzerrt von zwei en-Gruppen mit vier Cu–N-Abständen zwischen 196,7 und 200,5 pm sowie 2 OH-Gruppen umgeben. Über die O(1)H-Gruppe ist es mit dem Tetraborat-Ion in einem Abstand Cu–O von 273,6 pm, über die O(2)H-Gruppe mit dem einen B(OH)₃-Molekül in einem Cu–O-Abstand von 266,8 pm verbunden. Das zweite

* Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57190, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. I. Experimentelle Daten der Strukturaufklärung.

Substanz ^a	A	B^b	C
Molmasse [g/mol]	498,78	927,95	778,31
Kristalldimensionen [mm]	0,45×0,25×0,20	0,36×0,33×0,30	0,40×0,18×0,15
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)	Pc (Nr. 7)	P1 (Nr. 1)
Gitterkonstanten <i>a</i> [pm]	1282,5(1)	1254,4(1)	846,3(3)
<i>b</i> [pm]	1020,8(1)	914,1(1)	917,9(3)
<i>c</i> [pm]	1510,5(2)	1594,2(2)	928,1(7)
α [°]			93,71(6)
β [°]	96,66(1)	94,79(1)	104,79(3)
γ [°]			103,23(2)
Zellvolumen V [10 ⁶ ·pm ³]	1964,2	1821,54	672,75
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	4	2	1
Dichte d _e [g·cm ⁻³]	1,685	1,692	1,876
Diffaktometer	STOE	Nonius CAD 4	STOE
Meßbereich [°]	2 < θ < 24	2 < θ < 64	2 < θ < 27
Gemessene Reflexe	3390	2920	3112
Krist. unabhängige Reflexe	3124	1693	2926
davon < 2σI	2998	1413	2428
Strahlung	MoK _α	CuK _α	MoK _α
Filter	Graphit-monochromator	Ni-Filter	Graphit-monochromator
Anzahl der verfeinerten Parameter	359	229	385
<i>R</i> [%]	5,7	7,3	6,8
<i>R</i> _w [%]	6,1	7,4	7,6
Rechenprogramme	SHELXS-86 [14], XTAL 2,2 [15], DIFABS [16]		

^a Substanz **A**: Cu(en)₂[B₄O₅(OH)₄]·2 B(OH)₃; Substanz **B**: 2{Cu(en)₂B(OH)₃·H₂O[B₄O₅(OH)₄]·H₂O; Substanz **C**: {Cu(H₂O)₂[B₄O₅(OH)₄]₂}(μ -H₂O){Ag(en)₂}·(μ -H₂O){Na(H₂O)₂} }; ^b als Symmetrieeoperationen wurden *x*, $\frac{1}{4}-y$, $\frac{1}{2}+z$ gewählt.

Tab. II. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren U_{eq} · 100, in Å² (in Klammern Standardabweichungen).

Substanz A				
Atom	x	y	z	U _{eq} ^a
Cu	0,27290(5)	0,21887(7)	0,00944(5)	3,49
B ₁	0,3625(4)	0,7765(5)	0,1968(3)	1,71
B ₂	0,3658(4)	0,0710(5)	0,6900(3)	1,87
B ₃	0,3708(3)	0,5962(5)	0,3067(3)	1,06
B ₄	0,2321(3)	0,6012(5)	0,1847(3)	1,13
B ₅	0,0878(4)	0,1605(6)	-0,1759(4)	2,89
B ₆	0,8447(4)	0,1956(5)	0,5672(3)	1,97
C ₁	0,4503(5)	0,3246(7)	-0,0598(5)	5,27
C ₂	0,1153(8)	0,1389(8)	0,1127(7)	11,11
C ₃	0,3591(6)	0,3987(8)	-0,1052(5)	5,92
C ₄	0,1591(7)	0,0299(9)	0,092(1)	16,31
N ₁	0,4137(4)	0,1949(5)	-0,0333(4)	3,30
N ₂	0,1441(4)	0,2572(5)	0,0684(4)	3,42
N ₃	0,2733(5)	0,3943(6)	-0,0490(4)	3,52
N ₄	0,2553(6)	0,0387(6)	0,0515(5)	3,63
O ₁	0,3984(3)	0,1838(4)	0,6523(3)	3,32
O ₂	0,1816(3)	0,1118(5)	-0,1404(3)	4,41
O ₁₁	0,2735(2)	0,7248(3)	0,1515(2)	1,59
O ₁₂	0,4155(2)	0,7161(3)	0,2686(2)	1,51
O ₁₃	0,3970(3)	0,8913(4)	0,1652(3)	3,05
O ₂₁	0,4149(2)	0,4771(3)	0,2676(2)	1,58
O ₂₂	0,2806(2)	0,4875(3)	0,1453(2)	1,79
O ₃₃	0,2566(2)	0,5969(3)	0,2821(2)	1,00
O ₃₄	0,3994(2)	0,5918(3)	0,4016(2)	1,61
O ₄₄	0,1202(2)	0,6001(4)	0,1562(2)	1,43
O ₅₁	0,0406(4)	0,1101(5)	-0,2518(3)	3,42
O ₅₂	0,0522(4)	0,2613(5)	-0,1306(3)	6,72
O ₆₁	0,8652(3)	0,2157(5)	0,6568(3)	3,41
O ₆₂	0,9130(3)	0,1186(5)	0,5307(3)	4,05
O ₆₃	0,7576(3)	0,2498(4)	0,5237(2)	3,92

Substanz B

Atom	x	y	z	U _{eq} ^a
Cu ₁	0,1283(0)	0,3828(3)	0,9827(0)	2,81
Cu ₂	-0,3694(6)	0,6045(3)	0,4831(5)	4,40
B ₁	-0,189(3)	0,593(3)	0,748(2)	0,97
B ₂	-0,061(2)	0,734(3)	0,833(2)	0,01
B ₃	-0,205(3)	0,864(4)	0,744(2)	2,26
B ₄	0,006(3)	0,613(4)	0,717(2)	2,67
B ₅	0,443(4)	-0,393(5)	1,223(3)	4,59
B ₆	0,332(3)	-0,262(4)	1,118(2)	3,51
B ₇	0,268(3)	-0,371(4)	1,255(2)	2,12
B ₈	0,461(3)	-0,129(4)	1,216(2)	2,12
B ₉	-0,090(4)	0,251(5)	0,850(3)	4,72
B ₁₀	0,349(3)	0,246(4)	0,110(2)	1,91
C ₁	0,279(2)	0,460(3)	0,866(2)	3,37
C ₂	0,217(3)	0,326(4)	0,825(2)	5,95
C ₃	0,006(4)	0,454(5)	1,124(3)	10,14
C ₄	0,012(3)	0,295(4)	1,123(3)	8,30
C ₅	-0,368(2)	0,904(3)	0,434(2)	3,76
C ₆	-0,329(2)	0,901(3)	0,529(2)	4,49
C ₇	-0,357(4)	0,297(5)	0,440(3)	9,87
C ₈	-0,336(3)	0,305(3)	0,531(2)	4,86
N ₁	0,200(2)	0,529(2)	0,914(1)	1,87
N ₂	0,191(3)	0,235(3)	0,902(2)	5,51
N ₃	0,072(2)	0,541(3)	1,059(2)	4,47
N ₄	0,057(2)	0,232(3)	1,050(2)	2,46
N ₅	-0,362(2)	0,765(2)	0,394(1)	2,42
N ₆	-0,398(2)	0,764(3)	0,562(1)	2,37
N ₇	-0,356(3)	0,457(3)	0,396(2)	5,22
N ₈	-0,387(2)	0,432(3)	0,564(2)	3,10
O ₁	-0,263(1)	0,476(2)	0,732(1)	0,98
O ₁₂	-0,138(2)	0,620(2)	0,832(1)	1,10
O ₁₃	-0,237(2)	0,737(2)	0,709(1)	2,97
O ₁₄	-0,103(2)	0,571(2)	0,691(1)	2,49
O ₂	-0,020(2)	0,755(2)	0,927(1)	2,25
O ₂₃	-0,123(2)	0,879(2)	0,812(1)	2,14

Tab. II. (Fortsetzung).

Substanz C					
Atom	x	y	z	U _{eq} ^a	Popula-tions-faktor
O ₂₄	0,020(2)		0,715(2)	0,781(1)	2,22
O ₃	-0,250(2)		0,997(3)	0,712(1)	3,80
O ₄	0,082(2)		0,588(2)	0,666(1)	4,31
O ₅	0,527(2)		-0,516(3)	1,224(2)	4,70
O ₅₆	0,409(2)		0,877(3)	0,632(1)	3,76
O ₅₇	0,356(2)		0,949(2)	0,771(1)	2,10
O ₅₈	0,499(2)		0,762(2)	0,748(1)	2,39
O ₆	0,279(2)		0,741(3)	0,540(2)	4,31
O ₆₇	0,236(2)		0,804(2)	0,679(1)	3,23
O ₆₈	0,376(2)		0,627(2)	0,659(1)	2,82
O ₇	0,183(2)		0,904(3)	0,809(1)	4,18
O ₈	0,517(2)		0,510(2)	0,747(1)	2,12
O ₉	-0,060(2)		0,373(2)	0,896(1)	4,63
O ₉₁	0,828(2)		0,238(2)	0,790(2)	3,57
O ₉₂	-0,026(1)		1,124(2)	0,869(1)	2,76
O ₁₀	0,303(1)		0,380(2)	1,086(1)	3,16
O ₁₀₁	0,440(2)		0,242(2)	0,167(1)	4,09
O ₁₀₂	0,308(2)		0,120(2)	1,076(1)	5,68
O _{1w}	0,100(3)		-0,061(4)	0,998(3)	19,11
O _{2w}	-0,171(2)		0,604(2)	0,522(1)	5,45
O _{3w}	-0,578(2)		0,554(3)	0,446(1)	5,91

^a U_{eq} = 1/3 · ΣΣ U_{ij} · a^{*}_i · a^{*}_j · a_i · a_j.

Tab. III. Wichtige Atomabstände in pm (in Klammern Standardabweichungen).

Substanz A

Cu-N ₁	200,1(6)	B ₃ -O ₁₂	149,5(6)
-N ₂	200,5(6)	-O ₂₁	149,2(6)
-N ₃	199,7(6)	-O ₃₃	146,9(5)
-N ₄	196,7(6)	-O ₃₄	143,7(5)
-O ₁	273,6(4)	B ₄ -O ₁₁	147,9(6)
-O ₂	266,8(4)	-O ₂₂	147,5(6)
		-O ₃₃	146,9(5)
B ₁ -O ₁₁	136,6(5)	-O ₄₄	144,9(5)
-O ₁₂	135,9(5)	B ₅ -O ₂	135,3(7)
-O ₁₃	135,9(7)	-O ₅₁	133,7(7)
B ₂ -O ₁	137,1(7)	-O ₅₂	134,5(8)
-O ₂₁	135,7(6)	B ₆ -O ₆₁	136,5(6)
-O ₂₂	135,5(6)	-O ₆₂	134,2(7)
		-O ₆₃	134,8(6)

Substanz B

Cu ₁ -N ₁	199(2)	B ₁ -O ₁	142(4)
-N ₂	206(3)	-O ₁₂	146(4)
-N ₃	205(3)	-O ₁₃	156(4)
-N ₄	200(2)	-O ₁₄	148(4)
-O ₉	263(2)	B ₂ -O ₂	155(3)
-O ₁₀	263(2)	-O ₁₂	142(3)
B ₉ -O ₉	137(5)	-O ₂₃	156(3)
-O ₉₁	135(5)	-O ₂₄	138(3)
-O ₉₂	143(5)	B ₃ -O ₃	141(4)
B ₁₀ -O ₁₀	139(4)	-O ₁₃	133(4)
-O ₁₀₁	140(5)	-O ₂₃	144(4)
-O ₁₀₂	136(4)	B ₄ -O ₄	132(4)
		-O ₁₄	145(4)
		-O ₂₄	139(4)
B ₅ -O ₅		154(5)	O ₁₁ -B ₁ -O ₁₂
		-O ₅₆	154(5)
		-O ₅₇	148(5)
		-O ₅₈	147(5)
		B ₆ -O ₆	138(5)
Cu ₂ -N ₅	205(2)	-O ₅₆	143(5)
-N ₆	198(2)	-O ₆₇	165(5)
-N ₇	196(3)	-O ₆₈	148(4)
-N ₈	206(3)	B ₇ -O ₇	146(4)
-O _{2w}	252(2)	-O ₅₇	132(4)
-O _{3w}	267(2)	-O ₆₇	138(4)
		B ₈ -O ₈	137(4)
		-O ₅₈	140(4)
		-O ₆₈	133(4)

Substanz C

Cu ₁ /Ag-N ₁	200(1)	B ₁ -O ₁₂	131(2)
-N ₂	205(2)	-O ₁₃	143(2)
-N ₃	204(2)	-O ₂₁	141(2)
-N ₄	204(1)	B ₂ -O ₀₂	149(2)
-O ₁₀	251(2)	-O ₁₂	149(2)
-O ₂₀₀	257(3)	-O ₂₃	149(3)
		-O ₂₄	148(2)
B ₃ -O ₀₃		147(3)	O ₈ -B ₈ -O ₅₈
		-O ₁₃	148(2)
		-O ₂₃	138(3)
		-O ₃₄	147(3)
B ₄ -O ₂₀		135(2)	O _{2w} -Cu ₂ -O _{3w}
		-O ₂₄	144(2)
Cu ₂	-O ₂₀	-O ₂₄	144(2)
-O ₂₀₀	240(2)	-O ₃₄	136(2)
-O ₂₁	247(2)	B ₅ -O ₂₅	145(2)
-O ₂₂	238(1)	-O ₅₆	146(2)
-O ₃₂	238(1)	-O ₅₇	145(2)
-O ₂₅	256(2)	-O ₅₈	150(2)

Na	-O ₀₂	250(2)	B ₆ -O ₀₆	145(2)
	-O ₀₇	242(2)	-O ₅₆	152(2)
	-O ₀₈	238(2)	-O ₆₇	149(2)
	-O ₁₀	248(2)	-O ₆₈	152(2)
	-O ₁₀₀	236(2)	B ₇ -O ₀₇	135(3)
	-O ₃₀₀	254(2)	-O ₅₇	136(3)
			-O ₆₇	136(3)
			B ₈ -O ₀₈	136(2)
			-O ₅₈	146(3)
			-O ₆₈	134(2)

Tab. IV. Wichtige Bindungswinkel in ° (in Klammern Standardabweichungen).

Substanz A

O ₁ -Cu-O ₂	170,0(2)	O ₁ -B ₂ -O ₂₂	115,5(4)
N ₁ -Cu-O ₂	90,0(2)	O ₂₁ -B ₂ -O ₂₂	122,5(4)
N ₄ -Cu-O ₂	80,5(2)	O ₁₂ -B ₃ -O ₂₁	109,5(3)
N ₁ -Cu-N ₂	171,1(2)	O ₂₁ -B ₃ -O ₃₄	107,7(3)
O ₁ -Cu-N ₃	89,5(2)	O ₂₁ -B ₃ -O ₃₃	108,4(3)
N ₃ -Cu-N ₄	170,9(3)	O ₁₂ -B ₃ -O ₃₃	108,3(3)
N ₁ -Cu-N ₃	85,3(3)	O ₁₂ -B ₃ -O ₃₄	110,2(3)
N ₂ -Cu-N ₄	84,7(3)	O ₃₃ -B ₃ -O ₃₄	112,6(4)
N ₂ -Cu-N ₃	93,8(2)	O ₂₂ -B ₄ -O ₃₃	109,2(3)
		O ₂₂ -B ₄ -O ₄₄	108,9(3)
		O ₁₁ -B ₂ -O ₄₄	106,8(3)
		O ₁₁ -B ₄ -O ₃₃	108,7(3)
		O ₃₃ -B ₄ -O ₄₄	112,8(3)
		O ₁₁ -B ₄ -O ₂₂	110,4(3)
		O ₂ -B ₅ -O ₅₁	119,5(5)
		O ₅₁ -B ₅ -O ₅₂	125,7(5)

Substanz B

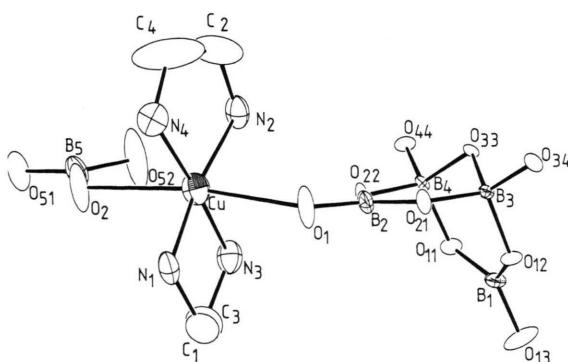
N ₁ -Cu ₁ -N ₂	83(1)	O ₁ -B ₁ -O ₁₂	121(2)
N ₁ -Cu ₁ -O ₉	99(1)	O ₁ -B ₁ -O ₁₄	107(2)
N ₂ -Cu ₁ -N ₄	96(1)	O ₁ -B ₁ -O ₁₃	110(2)
N ₃ -Cu ₁ -N ₄	89(1)	O ₁₂ -B ₁ -O ₁₃	111(2)
N ₄ -Cu ₁ -O ₁₀	93(1)	O ₁₃ -B ₁ -O ₁₄	98(2)
O ₉ -Cu ₁ -O ₁₀	173(1)	O ₁₂ -B ₁ -O ₁₄	108(2)
		O ₂ -B ₂ -O ₁₂	106(2)
		O ₂ -B ₂ -O ₂₃	103(2)
		O ₂ -B ₂ -O ₂₄	113(2)

O ₇ -B ₇ -O ₅₇	114(3)	O ₁₂ -B ₂ -O ₂₃	107(2)
O ₇ -B ₇ -O ₆₇	116(3)	O ₁₂ -B ₂ -O ₂₄	116(2)
O ₅₇ -B ₇ -O ₆₇	126(3)	O ₂₃ -B ₂ -O ₂₄	111(2)
		O ₃ -B ₃ -O ₁₃	120(3)
		O ₃ -B ₃ -O ₂₃	115(3)
		O ₁₃ -B ₃ -O ₂₃	125(3)
		O ₄ -B ₄ -O ₁₄	120(3)
		O ₄ -B ₄ -O ₂₄	121(3)
		O ₁₄ -B ₄ -O ₂₄	117(3)
		O ₅ -B ₅ -O ₅₆	103(3)
		O ₅ -B ₅ -O ₅₇	106(3)
		O ₅ -B ₅ -O ₅₈	106(3)
		O ₅₆ -B ₅ -O ₅₈	107(3)
		O ₅₆ -B ₅ -O ₅₇	121(3)
		O ₅₇ -B ₅ -O ₅₈	121(3)
		O ₆ -B ₆ -O ₅₆	121(3)
		O ₆ -B ₆ -O ₆₇	104(3)
		O ₆ -B ₆ -O ₆₈	114(3)
		O ₅₆ -B ₆ -O ₆₇	105(3)
		O ₅₆ -B ₆ -O ₆₈	109(3)
		O ₆₇ -B ₆ -O ₆₈	102(3)

Tab. IV. (Fortsetzung).

Substanz C

N ₂ -Cu/Ag-N ₁	87,5(7)	O ₂₀ -B ₄ -O ₂₄	114(2)
N ₁ -Cu/Ag-N ₃	93,3(7)	O ₂₀ -B ₄ -O ₃₄	122(2)
N ₃ -Cu/Ag-N ₄	84,6(6)	O ₂₄ -B ₄ -O ₃₄	125(2)
N ₂ -Cu/Ag-N ₄	94,3(7)	O ₅₆ -B ₅ -O ₅₇	107(1)
N ₁ -Cu/Ag-O ₁₀	85,8(1)	O ₂₅ -B ₅ -O ₅₈	107(1)
N ₄ -Cu/Ag-O ₂₀₀	82,9(1)	O ₂₅ -B ₅ -O ₅₇	110(2)
O ₁₀ -Cu/Ag-O ₂₀₀	179(3)	O ₂₅ -B ₅ -O ₅₆	114(1)
		O ₅₇ -B ₅ -O ₅₈	110(1)
O ₂₂ -Cu ₂ -O ₂₅	171(2)	O ₅₆ -B ₅ -O ₅₈	108(1)
O ₂₀ -Cu ₂ -O ₂₂	91,8(5)	O ₀₆ -B ₆ -O ₆₇	111(1)
O ₂₀ -Cu ₂ -O ₂₁	97,5(5)	O ₀₆ -B ₆ -O ₆₈	110(1)
O ₂₁ -Cu ₂ -O ₂₅	99,6(4)	O ₀₆ -B ₆ -O ₅₆	115(1)
O ₂₀₀ -Cu ₂ -O ₃₂	85,6(5)	O ₆₇ -B ₆ -O ₆₈	105(1)
O ₂₀ -Cu ₂ -O ₂₀₀	159,8(5)	O ₅₆ -B ₆ -O ₆₇	107(1)
O ₂₂ -Cu ₂ -O ₂₀₀	108,1(6)	O ₅₆ -B ₆ -O ₆₈	108(1)
O ₂₁ -Cu ₂ -O ₃₂	173,8(5)	O ₀₇ -B ₇ -O ₅₇	118(2)
O ₁₂ -B ₁ -O ₁₃	127(1)	O ₀₇ -B ₇ -O ₆₇	119(2)
O ₁₂ -B ₁ -O ₂₁	116(2)	O ₅₇ -B ₇ -O ₆₇	123(2)
O ₁₃ -B ₁ -O ₂₁	117(2)		
		O ₀₈ -B ₈ -O ₅₈	118(2)
O ₀₂ -B ₂ -O ₁₂	108(1)	O ₀₈ -B ₈ -O ₆₈	122(2)
O ₁₂ -B ₂ -O ₂₄	108(1)	O ₆₈ -B ₈ -O ₅₈	121(1)
O ₀₂ -B ₂ -O ₂₄	108(2)		
O ₀₂ -B ₂ -O ₂₃	114(1)	O ₀₂ -Na-O ₀₈	101,0(7)
O ₁₂ -B ₂ -O ₂₃	110(2)	O ₀₂ -Na-O ₁₀	81,0(7)
O ₂₃ -B ₂ -O ₂₄	110(1)	O ₀₂ -Na-O ₁₀₀	172(1)
		O ₁₀ -Na-O ₁₀₀	105,9(9)
O ₀₃ -B ₃ -O ₁₃	106(2)	O ₁₀₀ -Na-O ₃₀₀	96,8(7)
O ₀₃ -B ₃ -O ₂₃	115(1)	O ₀₇ -Na-O ₃₀₀	85,5(7)
O ₁₃ -B ₃ -O ₂₃	107(2)	O ₀₇ -Na-O ₁₀	165(2)
O ₂₃ -B ₃ -O ₃₄	112(2)	O ₀₈ -Na-O ₃₀₀	178(3)
O ₁₃ -B ₃ -O ₂₃	111(2)		
O ₁₃ -B ₃ -O ₃₄	107(1)	Cu/Ag-O ₂₀₀ -Cu ₂	136,9(4)
		Cu/Ag-O ₁₀ -Na	141,2(4)

Abb. 1. Kristallstruktur von Verbindung A ohne das zweite B(OH)₃-Molekül mit dem Atom B₆; CB-Ebene, Drehungen 35° um x, -25° um y und 40° um z.

B(OH)₃-Molekül (in Abb. 1 nicht eingezeichnet) verbindet über H-Brücken von O₆₃ nach O₁₁ mit 264 pm und von O₆₁ nach O₃₃ mit 270 pm zwei verschiedene Tetraborateinheiten benachbarter Elementarzellen.

Außerdem besteht eine H-Brückenbindung von O₆₁ zu O₅₁ der anderen Borsäureeinheit mit 272 pm.

Die Temperaturfaktoren von C₂ und C₄ sind relativ hoch, weil hier die größten Schwingungsmöglichkeiten in der Struktur sind.

In **B** (Abb. 2) ist das eine Cu^{II}-Ion Cu₁ verzerrt oktaedrisch mit zwei en-Gruppen in Cu-N-Abständen zwischen 199 und 206 pm koordiniert sowie von zwei OH-Gruppen (O₉ und O₁₀) mit Cu-O-Abständen von je 263 pm umgeben, die beide auch OH-Gruppen von je einem B(OH)₃-Molekül sind. Das Tetraborat-Ion mit den Atomen B₁ bis B₄ ist etwas verzerrt mit B^[3]-O-Abständen zwischen 132 und 145 pm sowie B^[4]-O-Abständen zwischen 138 und 156 pm. Die beiden B^[4]-Atome zeichnen sich durch sehr kleine U-Werte aus. Das zweite Cu^{II}-Ion Cu₂ ist ebenfalls verzerrt oktaedrisch mit zwei en-Gruppen (vier Cu-N-Abstände zwischen 196 und 206 pm) und zwei O-Atomen von zwei Wasser-Molekülen (O_{2w} und O_{3w}) mit Cu-O-Abständen von 252 und 267 pm umgeben.

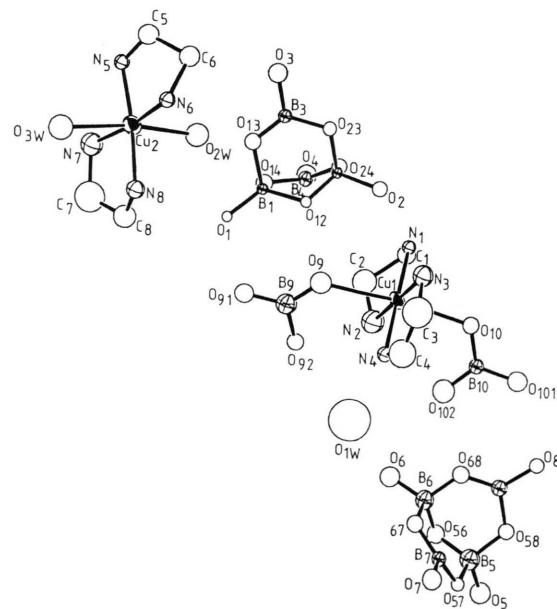


Abb. 2. Kristallstruktur von Verbindung B; AB-Ebene, Drehungen 25° um x und 50° um y.

Das zweite Tetraborat-Ion mit den Atomen B₅ bis B₈ ist mit B^[3]-O-Abständen zwischen 132 und 146 pm sowie mit B^[4]-O-Abständen zwischen 138 und 165 pm noch stärker verzerrt als das erste. Die beiden B(OH)₃-Moleküle sind über O₉ bzw. O₁₀ an Cu₁ gebunden und sind beteiligt an folgenden H-Brückenbindungen: das B(OH)₃-Molekül mit B₉ hat vier Brückenbindungen mit O-Atomen dreier Tetaborateinheiten zwischen 259 und 267 pm und eine Brücke mit dem N₂-Atom von 291 pm, das mit B₁₀ zeigt 4 Brücken mit O-Atomen zwischen 260 und 277 pm.

Zwei der drei H₂O-Moleküle sind an Cu₂ gebunden; O_{2w} zeigt außerdem H-Brücken zu O₁₄ mit 277 pm und zu O₂ mit 283 pm, O_{3w} zu O₅₇ mit 284 pm und zu O₆ mit 297 pm. Das isolierte dritte H₂O-Molekül O_{1w} hat einen sehr hohen U-Wert, scheint aber ebenfalls H-Brücken zu besitzen, die stärkste mit O₂ von 247 pm, zwei weitere mit O₄ und O₆ von 272 und 282 pm sowie mit dem N₄-Atom von 287 pm.

Die interessanteste Struktur hat das Molekül C (Abb. 3), das in der für die Anorganische Chemie seltenen nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe P1 kristallisiert. Für diese Raumgruppe spricht eindeutig die Tatsache, daß die chemische Umgebung der Schwermetallatomlagen unterschiedlich ist (entweder 4 N-/2 O-Atome oder 6 O-Atome).

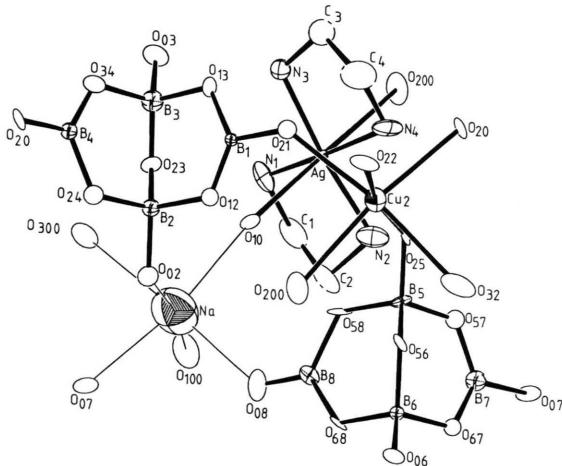


Abb. 3. Kristallstruktur von Verbindung C; BC-Ebene, 15° Drehung um x, wegen Vervollständigung der Koordinationssphären mit je zweimal den Atomen O₀₇, O₂₀ und O₂₀₀.

Für die Zeichnung in Abb. 3 wurde die Position Cu₁ (in der Abb. als Ag benannt) zu 100% mit Cu^{II} besetzt. Der kleine Durchmesser dieses Atoms (Temperaturfaktor!) läßt erkennen, daß in Wirklichkeit dort eine viel höhere Elektronendichte vorhanden ist. Das Atom Cu₁ ließ sich am besten verfeinern unter der Annahme, daß diese Position zu 60% mit Ag^I besetzt ist (aus den Analysenwerten mit 0,5% Ag ist dies überhaupt nicht ersichtlich!). Das Cu^{II}-Ion scheint mindestens zu 60% durch ein Ag^I-Ion ersetzt zu sein, wobei der Ladungsausgleich durch Einbau eines Na^I-Ions erfolgt. Dessen Lage ist bei $U_{eq} = 0,1445$ sehr verschmiert, seine Atomformfaktoren stimmen allerdings recht gut, was gegen die Annahme eines Wassermoleküls in dieser Position spricht. Das Ag^I/Cu^{II}-Ion ist planar-quadratisch von den vier N-Atomen zweier en-Gruppen mit Ag/Cu–N-Abständen zwischen 200 und 205 pm koordiniert und Jahn-Teller-verzerrt von den beiden O-Atomen O₁₀ und O₂₀₀ umgeben, eines von dem einen μ -H₂O-Molekül mit einem Ag/Cu–O-Abstand von 257 pm, das andere von dem anderen μ -H₂O-Molekül mit einem Ag/Cu–O-Abstand von 251 pm, welches mit dem zweiten Cu^{II}-Ion Cu₂ in einem Cu–O-Abstand von 247 pm verbunden ist. Dieses zweite Cu^{II}-Ion Cu₂ ist außerdem umgeben von fünf O-Atomen, davon zwei von H₂O-Molekülen O₂₀ und O₃₂ mit Cu–O-Abständen von 238 und 256 pm, sowie drei von OH-Gruppen O₂₁, O₂₂ und O₂₅ dreier Tetraborationen, die zwei Varianten bilden und durch H-Brückenbindungen zu Zickzackbändern verknüpft sind.

Die Cu–O-Abstände betragen 238, 240 und 260 pm. Die beiden Tetraborat-Ionen sind verzerrt mit B^[3]-O-Abständen zwischen 131 und 146 pm sowie B^[4]-O-Abständen zwischen 138 und 152 pm.

Das Na^I-Ion ist 6-fach koordiniert (Abstände Na–O 236 bis 254 pm) durch drei OH-Gruppen aus drei Tetraborat-Einheiten, zwei freien H₂O-Molekülen sowie dem O₁₀-Atom der einen μ -H₂O-Brücke. Auch diese Fakten sprechen gegen die Annahme eines Wassermoleküls in dieser Position. Als auffälligstes Merkmal dieser Struktur zeigt sich die Kette aus den Atomen Cu^{II}- μ -H₂O-Ag^I- μ -H₂O-Na^I.

Das Ag^I-Ion liegt zwischen den beiden μ -H₂O-Molekülen und ist planar von den vier N-Atomen der beiden en-Liganden umgeben.

Während in dieser Substanz Ag⁺ also von zwei

en-Molekülen komplexiert wird, die als zweizähnige Liganden fungieren, tritt bei einem anderen „Ag-en-borat“ [17] die lineare Koordination H⁺en-Ag^I-en-Ag^I-enH⁺ auf. Die Koordinationsphäre der beiden äußeren Kationen besteht in der Substanz **C** aus jeweils einem μ - und zwei separaten Wassermolekülen sowie je drei OH-Gruppen je dreier Tetraborateinheiten. Die Kationen formen also eine Kette aus drei eckenverknüpften Oktaedern mit drei verschiedenen Zentralatomen; diese Ketten werden durch quer dazu verlaufende Bänder von H-Brücken-verknüpften Tetraborat-Bändern zu Schichten verbunden; die Schichten werden durch weitere H-Brücken der Anionen zu einem Raumgitter geordnet.

Cu^I-N-Abstände sind mit 194 pm um ca. 10 pm kürzer als die hier gefundenen Cu^{II}-N-Abstände [18].

Im Sb₂SiO₅ wurden ähnliche B-O-Abstände gefunden [19].

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die gewährte finanzielle Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. J. Fuchs, Institut für Anorganische Chemie der FU Berlin, danken wir herzlich für zwei Röntgenanalysen und für die Durchsicht dieses Manuskripts.

Herrn Wichmann, Institut für Kristallographie der FU Berlin, danken wir vielmals für eine Röntgenanalyse.

-
- [1] G. Heller, J. Pickardt, *Z. Naturforsch.* **40b**, 462 (1985).
 - [2] H. Behm, C. Smykalla, *Z. Kristallogr.* **183**, 63 (1988).
 - [3] H. Behm, *Acta Crystallogr. C* **39**, 20 (1983).
 - [4] H. Behm, *Z. Kristallogr.* **159** (23. Diskussionstagung AGKr, Kiel), 16 (1984).
 - [5] H. J. Behm, P. T. Beurskens, *Z. Kristallogr.* **174** (25. Diskussionstagung AGKr.), 10 (1986).
 - [6] R. L. Collin, *Acta Crystallogr.* **4**, 204 (1951).
 - [7] M. Fornaseri, *Period. Mineral.* **19**, 157 (1950).
 - [8] M. Fornaseri, *Ric. Sci.* **21**, 1192 (1951).
 - [9] I. Nakai, H. Okada, K. Masutomi, E. Koyama, K. Nagashima, *Am. Mineral.* **71**, 1234 (1986).
 - [10] E. Uipe Nava, A. S. Batsanov, Yu. T. Struchkov, V. M. Akimov, A. V. Molodkin, V. G. Skvortsov, N. S. Rodionov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **28**, 962 (1983/84); *Zh. Neorg. Khim.* **28**, 1706 (1983).
 - [11] T. Miyamoto, H. Ichida, *Chem. Lett.* **1991**, 435.
 - [12] R. Belousova, E. Silina, E. Schwartz, I. Vitola, V. Zavodnik, G. Ozolins, *Latv. Kim. Z.* **1992** (4), 442.
 - [13] H. Gode, *Latv. Kim. Z.* **1992** (4), 447.
 - [14] G. Sheldrick, *SHELXS-86*, Inst. f. anorg. Chem. d. Univ. Göttingen (1986).
 - [15] S. R. Hall, J. M. Stewart, Eds, *XTAL 2.2* (1988), User's Manual, Universities of Western Australia and Maryland.
 - [16] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. A* **39**, 158 (1983).
 - [17] U. Timper, G. Heller, *Z. Naturforsch.* **49b**, 215 (1994).
 - [18] J. Černák, K. Györyová, Š. Sabolová, M. Dunaj-Jurčo, *Inorg. Chim. Acta* **185**, 119 (1991).
 - [19] U. Timper, G. Heller, M. Shakibaie-Moghadam, *Z. Naturforsch.* **45b**, 1155 (1990).