

Zur Synthese und Kristallstruktur von Kupfercadmiumpyroboratoxid: $\text{Cu}_2\text{Cd}(\text{B}_2\text{O}_5)\text{O}$

Synthesis and Crystal Structure of Copper Cadmium Pyroborate Oxide:
 $\text{Cu}_2\text{Cd}(\text{B}_2\text{O}_5)\text{O}$

Sabine Münchau, Karsten Bluhm*

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel,
Otto-Hahn-Platz 6–7, D-24098 Kiel

Z. Naturforsch. **50b**, 1151–1154 (1995); eingegangen am 19. Januar 1995

Copper, Cadmium, Pyroborate, Oxide, Crystal Structure

Single crystals of the new compound $\text{Cu}_2\text{Cd}(\text{B}_2\text{O}_5)\text{O}$ have been prepared by $\text{B}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ flux technique in a closed silver tube. Their structure is isotypic with $\text{Cu}_2\text{Co}(\text{B}_2\text{O}_5)\text{O}$ but its preparation is quite different. X-ray investigations on single crystals led to the space group $\text{C}_{2h}^2\text{-P}2_1/c$ (Nr. 14), $a = 339.9(2)$; $b = 1509.8(2)$; $c = 927.0(1)$ pm; $\beta = 93.19(1)^\circ$; $Z = 4$. The structure contains isolated B_2O_5 groups and oxygen that is not coordinated to boron. Cadmium is octahedrally coordinated by oxygen, while copper exhibits a nearly square planar or a fivefold pyramidal coordination.

Einleitung

Untersuchungen an gemischten Nickelboratoxiden der Übergangsmetalle und der Elemente der III., IV. und V. Hauptgruppe ($\text{Ni}_5\text{M}^{\text{IV}}(\text{BO}_3)_2\text{O}_4$, $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ti}^{4+}$ [1, 2], Zr^{4+} [3], Sn^{4+} [4] Hf^{4+} [5], V^{4+} , Mn^{4+} [6]; $\text{Ni}_2\text{M}^{\text{III}}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$, $\text{M}^{\text{III}} = \text{Ga}^{3+}$, Cr^{3+} [7], Fe^{3+} [7, 8]; $\text{Ni}_{5,33}\text{M}^{\text{V}}_{0,67}(\text{BO}_3)_2\text{O}_4$, $\text{M}^{\text{V}} = \text{Sb}^{5+}$ [9], Nb^{5+} , Ta^{5+} [10]) ergaben durchweg Kristallstrukturen, die isolierte BO_3 -Baugruppen aufweisen und Sauerstoff, der nicht zur Koordinationssphäre des Bors zu rechnen ist. Die obengenannten Verbindungen leiten sich ab vom Mineral Ludwigit ($\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$ [11] bzw. vom Mineral Hulsit [12, 13], einem Magnesium–Eisen–Zinn-Boratoxid variierender Zusammensetzung. Wird Nickel gegen das Element Kupfer ersetzt, so ergeben sich zum Teil monoklin verzerrte Strukturvarianten ($\text{Cu}_2\text{M}^{\text{III}}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$, $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}^{3+}$ [14], Ga^{3+} , Fe^{3+} [15]; $\text{Cu}_5\text{Sn}(\text{BO}_3)_2\text{O}_4$ [16]), aber auch völlig neuartige Kristallstrukturen wie beispielsweise $\text{Cu}_9\text{Ti}_2(\text{B}_2\text{O}_5)_2(\text{BO}_3)_2\text{O}_6$ [17]. Durch Einsatz von Cobaltoxid wurde eine neue Verbindung $\text{Cu}_2\text{Co}(\text{B}_2\text{O}_5)\text{O}$ [18] erhalten, in der neben nicht an Bor gebundenem Sauerstoff isolierte Pyroboratbaugruppen anstelle von BO_3 -Baugruppen

auftreten. Trotz intensiver Bemühungen, weitere Verbindungen dieses Typs mit einem zweiwertigen Übergangsmetall anstelle von Cobalt(II) herzustellen, gelang dies erst durch den Einsatz von Cadmiumoxid unter völlig veränderten Reaktionsbedingungen.

Experimentelles

Zunächst wurde der Versuch unternommen, Einkristalle der Verbindung $\text{Cu}_2\text{Cd}(\text{B}_2\text{O}_5)\text{O}$ aus einem Schmelzfluß von CuO (Merck, p.a.) und CdO (Merck, reinst) im molaren Verhältnis 2:1 mit einem vierfach molaren Überschuß an wasserfreiem B_2O_3 (Merck, Suprapur) zu erhalten. Das Gemenge wurde in eine Silberampulle eingeschlossen, kurzzeitig bei ca. 900°C aufgeschmolzen, zwei Tage bei 800°C unter Argon getempert und anschließend mit einer Abkühlrate von 5°C/h auf 300°C abgekühlt. Unter diesen Bedingungen entsteht gemäß der pulverdiffraktometrischen Untersuchung (Siemens D500) des blaugrünen, kristallinen Reaktionsproduktes ein Gemenge aus CuB_2O_4 [19] und CdB_4O_7 [20]. Wird dagegen dem Ausgangsgemenge ein Überschuß an V_2O_5 (Merck, reinst) zugegeben und die Präparation wie zuvor angegeben wiederholt, so entsteht das gewünschte Produkt $\text{Cu}_2\text{Cd}(\text{B}_2\text{O}_5)\text{O}$ und als Nebenprodukt der Reaktion von CdO mit V_2O_5 und der Ampullenwand oranges AgCdVO_4 [21] neben unumgesetztem V_2O_5 .

* Sonderdruckerfordernungen an Dr. K. Bluhm.

Gitterkonstanten [pm]	$a = 339,9(2)$ $b = 1509,8(2)$ $c = 926,98(10)$ $\beta = 93,19(1)^\circ$
Zellvolumen [pm ³]	474,9(1) 10 ⁶
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C _{2h} ^s -P2 ₁ /c (Nr. 14)
Zahl der Formeleinheiten	Z = 4
Röntg. Dichte (berechnet)	4,995 g/cm ³
Diffraktometer	4-Kreis, Enraf-Nonius CAD4 Turbo
Strahlung/Monochromator	MoK α /Graphit
Theta-Bereich	2,58–34,96
Miller-Indexbereich	$-5 \leq h \leq 5, -24 \leq k \leq 0, 0 \leq l \leq 14$
Meßmodus	Ω -Scan; background-peak-background
Maximale Meßzeit pro Reflex	90 s
Korrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktor, empirische Absorptionskorrektur [22]
Anzahl vermessener Reflexe	2362
Symmetrieunabhängige Reflexe	1555
Anzahl der beobachteten Reflexe	991 [$I > 2\sigma(I)$]
Anzahl der freien Parameter	91
Gütefaktor anisotrop	$R = 0,0787$ [$F_o > 4\sigma(F_o)$] $R_w = 0,0526$ $w = 2,4036/\sigma^2(F_o)$ $R_w = \sum \sqrt{w} (F_o - F_c) / \sum \sqrt{w} F_o $
Gewichtung	

Tab. I. Kristallographische Daten und Meßparameter für Cu₂Cd(B₂O₅)O (Standardabweichungen in Klammern).

Grüne, plättchenförmige Einkristalle wurden mit Hilfe der energiedispersiven, standardfreien Röntgenfluoreszenzanalyse (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX System Link AN 10000) halbquantitativ untersucht. Diese Ergebnisse bestätigten das Verhältnis von Cu: Cd von 2:1 gemäß dem Verhältnis der eingewogenen Metalloxide und zudem, daß Vanadium nicht in die Verbindung eingebaut worden war. Die Auswahl eines geeigneten Einkristalls für die Vierkreisdiffraktometrie geschah durch Weissenberg-Aufnahmen (Mo-K α -Strahlung, 0kl-Schicht), da eine große Neigung der erhaltenen Kristalle zu Verwachsungen parallel zur Plättchenebene besteht. Ein scheinbar verwachsungsfreier Einkristall

wurde der Vierkreisdiffraktometermessung zugeführt, deren Meßbedingungen gemeinsam mit den kristallographischen Daten in Tab. I zusammengestellt sind.

Der erhaltene Datensatz wurde empirisch absorptionskorrigiert [22]. Mit dem Programm SHELXS-86 [23] konnten die Schweratomlagen der Verbindung bestimmt werden. Weitere Atomlagen ergaben sich durch Differenz-Fourier-Synthesen mit Hilfe des Programms SHELX-76 [24]. Nach anisotroper Verfeinerung der Temperaturfaktoren der Metalle und des Sauerstoffs ergab sich ein gewichteter Gütefaktor von 5,3 %. Eine Übersicht der auf diese Weise erhaltenen Lageparameter und die Äquivalenz-Temperaturfaktoren

Tab. II. Lageparameter und Temperaturfaktoren [pm² · 10⁴] für Cu₂Cd(B₂O₅)O mit Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Lage	x	y	z	U
Cu(1)	(4e)	0,3109(7)	0,5402(1)	0,3664(3)	0,0093(5)
Cu(2)	(4e)	0,3146(8)	0,7464(2)	0,8702(3)	0,0112(5)
Cd	(4e)	0,2057(5)	0,3683(1)	0,8841(2)	0,0120(3)
B(1)	(4e)	0,169(2)	0,347(1)	0,425(1)	0,005(3)
B(2)	(4e)	0,887(2)	0,411(1)	0,186(1)	0,007(3)
O(1)	(4e)	0,248(2)	0,270(1)	0,490(1)	0,009(2)
O(2)	(4e)	0,319(2)	0,851(1)	0,765(1)	0,012(2)
O(3)	(4e)	0,331(2)	0,427(1)	0,469(1)	0,013(2)
O(4)	(4e)	0,712(2)	0,377(1)	0,061(1)	0,015(2)
O(5)	(4e)	0,063(2)	0,503(1)	0,784(1)	0,012(2)
O(6)	(4e)	0,004(2)	0,342(1)	0,280(1)	0,008(2)

Tab. III. Interatomare Abstände [pm] zwischen den Kationen und Anionen mit Standardabweichungen für Cu₂Cd(B₂O₅)O.

Cu(1)–O(2)	189,4(14)	Cd–O(2)	219,9(9)
Cu(1)–O(5)	194,6(9)	Cd–O(2)	221,0(8)
Cu(1)–O(3)	196,2(9)	Cd–O(5)	227,6(14)
Cu(1)–O(3)	196,2(9)	Cd–O(1)	230,8(14)
Cu(1)–O(5)	268,8(9)	Cd–O(4)	231,4(8)
Cu(1)–O(3)	277,5(9)	Cd–O(4)	241,4(9)
Cu(2)–O(2)	185,7(14)	B(1)–O(1)	132,6(19)
Cu(2)–O(1)	195,0(9)	B(1)–O(3)	138,4(19)
Cu(2)–O(4)	197,3(15)	B(1)–O(6)	142,8(14)
Cu(2)–O(6)	217,4(12)		
Cu(2)–O(1)	239,5(9)	B(2)–O(5)	133,6(21)
Cu(2)–O(6)	307,3(10)	B(2)–O(4)	137,0(16)
		B(2)–O(6)	140,4(19)

ren zeigt Tab. II. In Tab. III befinden sich die Abstände zwischen Kationen und Anionen.

Alle Rechnungen wurden auf einem Computer IBM RS/6000 des Instituts für anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel durchgeführt. Die Zeichnungen wurden mit einem modifizierten ORTEP-Programm [25, 26] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 401689 angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse ergibt, daß $\text{Cu}_2\text{Cd}(\text{B}_2\text{O}_5)\text{O}$ zu $\text{Cu}_2\text{Co}(\text{B}_2\text{O}_5)\text{O}$ isotyp ist. Einen Gesamteindruck dieser Kristallstruktur liefert Abb. 1. Die Metallpunktlagen sind jeweils ausschließlich mit Kupfer oder Cadmium besetzt.

Die Metallionen, die auf der Punktlage Cu(1) liegen, weisen eine stark elongierte 4+2-Koordination auf mit einer Verzerrung, die noch größer als in $\text{Cu}_2\text{Co}(\text{B}_2\text{O}_5)\text{O}$ [16] ist ($d[\text{Cu}(1)-\text{O}(5)] =$

270 pm, $d[\text{Cu}(1)-\text{O}(3)] = 280$ pm), so daß die Koordination ebenso als nahezu quadratisch planar angesehen werden kann. Dies wird durch die Art der Darstellung in Abb. 1 verdeutlicht (Cu(1): Kugeln mit geschwärztem Segment).

Die Betrachtung der Sauerstoffabstände zur Punktlage Cu(2) ergibt, daß es sich in diesem Fall um eine verzerrte tetragonale Pyramide handelt, wie sie häufig für Cu^{2+} -Ionen angetroffen wird. In einem Abstand von 307 pm zur Punktlage Cu(2) befindet sich zudem ein Sauerstoff der Punktlage O(6) und ergänzt die Pyramide zu einem verzerrten, in die Länge gezogenen Oktaeder. In Abb. 1 wird dieser Abstand durch eine einzelne Verbindungslinie dargestellt. Vergleichsweise wenig deformiert ist das CdO_6 -Oktaeder.

Alle Polyeder der jeweiligen Metallpunktlagen ergeben durch Kantenverknüpfungen untereinander eine Kette aus sechs Polyedern innerhalb der *b/c*-Schicht. Untereinander sind diese Ketten nur über Spitzen verknüpft und bilden in der *b/c*-Ebene einen Winkel von annähernd 60° zueinander. Diese Verknüpfung geschieht durch den Sauerstoff der Punktlage O(2), welcher insofern eine Sonderstellung unter den von Sauerstoff besetzten Punktlagen einnimmt, da dieser Sauerstoff nicht zur Koordinationssphäre des in der Verbindung enthaltenen Bors zu rechnen ist. Alle anderen Sauerstoffatome sind in einem Abstand zwischen 132 pm und 143 pm an Bor gebunden. Die relativ einfache Verknüpfung der Polyederketten untereinander führt zu Hohlräumen zwischen diesen, die jeweils mit zwei nahezu ebenen B_2O_5 -Baugruppen aufgefüllt werden, die einen Diederwinkel von $6,79^\circ$ [27] aufweisen. Zwischen den beiden B_2O_5 -Baugruppen ist in der *b/c*-Ebene ein kleiner Tunnel zu erkennen, der sich in Richtung der kristallographischen *a*-Achse erstreckt. Außer von den beiden B_2O_5 -Gruppen wird der Tunnel zur Seite von zwei einander gegenüberliegenden CdO_6 -Oktaedern, die zu zwei verschiedenen Polyederketten gehören, begrenzt. Aufgrund der sehr kurzen Identitätsperiode der Kristallstruktur in Richtung der kristallographischen *a*-Achse wiederholt sich das zuvor beschriebene Baumuster derart, daß alle Koordinationspolyeder exakt übereinander liegen.

Der berechnete Wert der Gitterenergie U_G [28, 29] für $\text{Cu}_2\text{Cd}(\text{B}_2\text{O}_5)\text{O}$ von 35509 kJ/mol stimmt sehr gut mit der Summe der Gitterenergien der

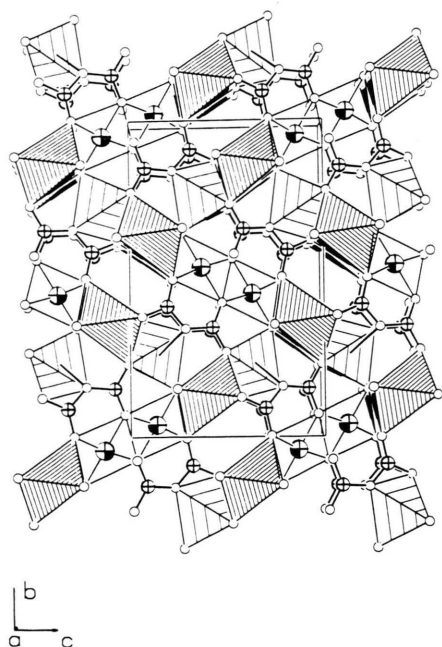


Abb. 1. Dreidimensionale Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Cu}_2\text{Cd}(\text{B}_2\text{O}_5)\text{O}$ in Blickrichtung [100]. Umrandet ist die Elementarzelle. CdO_6 -Oktaeder sind eng, die verzerrten tetragonalen $\text{Cu}(2)\text{O}_5$ -Polyeder weit schraffiert. Cu(1) sind als Kugeln mit geschwärztem Segment, B als Kugeln mit Kreuz und O als leere Kugeln gezeichnet.

binären Komponenten ($2 U_G(\text{CuO}) + U_G(\text{CdO}) + U_G(\text{B}_2\text{O}_3) = 35315 \text{ kJ/mol}$) überein. Die Gitterenergie des Boratoxids ist um lediglich 0,5% größer. Die Gitterenergie des präparativ vergleichsweise leicht zugänglichen $\text{Cu}_2\text{Co}(\text{B}_2\text{O}_5)\text{O}$ ist nur um 0,7% größer als die der Cd-Verbindung. Die Beobachtungen während der Präparation sprechen dafür, daß zunächst die ternären Borate gebildet werden. Offensichtlich ist der Einsatz eines Mineralisators wie V_2O_5 notwendig, um die zunächst gebildeten Borate miteinander zur Umsetzung zu bringen, da aufgrund des hohen Dampfdruckes von CdO bei höheren Temperaturen der Synthesetemperatur Grenzen gesetzt sind. Ein

Überschuß an Boroxid allein wirkt nicht in dieser gewünschten Weise. Möglicherweise ist der Einsatz von Vanadiumpentoxid, und somit die Verwendung eines Schmelzflusses aus zwei verschiedenen Mineralisatoren, eine geeignete Methode, um gemischte Borate herstellen zu können, die durch das Zusammenschmelzen ihrer binären Ausgangskomponenten offenbar nicht zugänglich sind.

Dank

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

-
- [1] C. G. F. Stenger, G. C. Verschoor, D. J. W. Ijdo, *Mat. Res. Bull.* **8**, 1285 (1973).
 - [2] Th. Armbruster, G. A. Lager, *Acta Crystallogr.* **C41**, 1400 (1985).
 - [3] K. Bluhm, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.* **147**, 133 (1989).
 - [4] K. Bluhm, Hk. Müller-Buschbaum, *Monatsh. Chem.* **120**, 85 (1989).
 - [5] K. Bluhm, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **575**, 26 (1989).
 - [6] K. Bluhm, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **579**, 111 (1989).
 - [7] K. Bluhm, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **582**, 15 (1990).
 - [8] D. A. Perkins, J. P. Attfield, *J. Chem. Soc. Commun.* **4**, 229 (1991).
 - [9] K. Bluhm, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.* **158**, 339 (1990).
 - [10] K. Bluhm, Hk. Müller-Buschbaum, *Solid State Ionics* **43**, 1 (1990).
 - [11] Y. Takéuchi, T. Watanabe, T. Ito, *Acta Crystallogr.* **3**, 98 (1950).
 - [12] N. A. Yamnova, M. A. Simonov, N. V. Belov, *Kristallografiya* **20**, 156 (1975).
 - [13] J. A. Konnert, D. E. Appleman, J. R. Clark, L. W. Finger, T. Kato, Y. Miura, *Amer. Miner.* **61**, 116 (1976).
 - [14] J. A. Hriljac, R. D. Brown, A. K. Cheetham, L. C. Satek, *J. Solid State Chem.* **84**, 289 (1990).
 - [15] J. Schaefer, K. Bluhm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, 571 (1995).
 - [16] J. Schaefer, K. Bluhm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620**, 1578 (1994).
 - [17] J. Schaefer, K. Bluhm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620**, 1583 (1994).
 - [18] J. Schaefer, K. Bluhm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620**, 1051 (1994).
 - [19] M. Martinez-Ripoll, S. Martinez-Carrera, S. Garcia-Blanco, *Acta Crystallogr.* **B27**, 677 (1971).
 - [20] W. D. Hand, J. Krogh-Moe, *J. Amer. Cer. Soc.* **45**, 197 (1962).
 - [21] S. Münchau, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **50b**, 703 (1995).
 - [22] MolEN, An Interactive Structure Solution Procedure, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands (1990).
 - [23] G.-M. Sheldrick, SHELXS-86 – Program for the Solution of Crystal Structures, Göttingen (1986).
 - [24] G.-M. Sheldrick, SHELX-76 – Program for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976).
 - [25] C. K. Johnson, Report ORNL-3794 Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, TN (1965).
 - [26] K.-B. Plötz, Dissertation, Universität Kiel (1982).
 - [27] P. Roberts, G. Sheldrick, XANADU – Program for Crystallographic Calculations, Cambridge (1975).
 - [28] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **78**, 52 (1966).
 - [29] R. Hoppe, *Adv. Fluorine Chem.* **6**, 387 (1970).