



Doctoral Thesis

Beiträge zur Kristallchemie des Cu(II) in Silikaten

Author(s):

Heinrich-Beda, Angela

Publication Date:

1983

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000294953> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 7303

BEITRAEGE ZUR KRISTALLCHEMIE DES CU(II) IN SILIKATEN

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

ANGELA HEINRICH - BEDA

dipl.Natw.ETH

geboren am 13. Juni 1955

von Thalwil ZH

Angenommen auf Antrag von

Prof.Dr.W.M. Meier, Referent

Prof.Dr.G. Bayer, Korreferent

1983

Zusammenfassung

Die Beschreibung von Uebergangsmetall-Kationen in Silikaten als reine Ladungsträger ist für das stark verzerrt koordinierte und z.T. kovalent gebundene Cu(II) nicht genügend. Die Berechnung der Cu-spezifischen Strukturparameter in CuOSi-Konfigurationen

$d(\text{Si-O...Cu})$

$d(\text{Cu-O...Si})$

CuOSi - Winkel

für alle strukturell bekannten Kupfersilikate ergab, dass der Si-O - Abstand im wesentlichen durch die Koordinationszahl (d.h. die Bindungsstärkesumme) am Sauerstoff bestimmt ist. Die Cu-O - Abstände hingegen zeigen eine schwache Tendenz zur Abnahme mit steigendem CuOSi - Winkel, die von der Bindungsstärkesumme am Sauerstoff unabhängig ist (Fig. B5a,b). Der CuOSi - Bindungswinkel am Brückensauerstoff und die Variationsbreite der Cu-O - Abstände in Cu(II)OSi - Konfigurationen ist vergleichbar mit den entsprechenden Parametern in Be(II)OSi - Konfigurationen.

Der mittlere CuOSi - Winkel ist systematisch mit der Tetragonalität T (B.1.1) korreliert, die ein Mass für die tetragonale Verzerrung des Cu-Oktaeders ist (Fig.B7): Aus der beobachteten Zunahme des CuOSi - Winkels mit zunehmender Oktaeder - Elongation ergeben sich für den Extremfall 4-fach planar koordinierten Kupfers CuOSi - Winkel von über 130° , was nur wenig unterhalb des durchschnittlichen AlOSi - Winkels von 137° in

Alumosilikaten liegt. Diese Aehnlichkeit der Winkel lässt vermuten, dass Cu ebenso wie Al 4-fach koordiniert in ein Silikatgerüst eingebaut werden kann. Dies konnte für das Beispiel des Cu-Gerüstsilikats $\text{Cs}_2\text{CuSi}_5\text{O}_{12}$ mit einer Pulverstrukturverfeinerung nachgewiesen werden (Cu-Pollucit, isotyp mit Analcim; s. Kap.E).

Die Beobachtung, dass Cu nur selten andere Oktaeder-Kationen in konventionellen Silikatstrukturtypen ersetzt, sondern oft Cu-eigene Silikattopologien bildet, lässt sich mit der starken Elongation der Cu-Oktaeder in Cu-Silikaten erklären: Diese Oktaeder-Elongation (d.h. die Tendenz zur Bildung quadratisch-planarer 4er-Koordination) scheint in Cu-Silikaten noch ausgeprägter zu sein als in Cu-Oxiden. Die Konsequenz daraus lässt sich z. B. anhand von Si...Cu...Si - Dreieringen geometrisch erklären: Da OSiO - Tetraederwinkel praktisch starr sind, bedingt eine Aufweitung des CuOSi - Winkels eine Verkleinerung des SiOSi - Winkels; da andererseits der CuOSi - Winkel mit der Oktaeder-Elongation korreliert ist (Fig.B7), bedeutet dies, dass das notwendig elongierte Cu-Oktaeder in diesen Dreieringen nur zusammen mit einem energetisch ungünstigen SiOSi - Winkel möglich ist.

Tatsächlich sind in vielen Cu-Silikaten die SiOSi - Winkel aussergewöhnlich klein. Da bei Normaldrucken und leicht erhöhten Sauerstoffdrucken (<14bar) keine neuen Cu-Silikatsynthesen gelangen, wurden einige Syntheseversuche bei hohen Drucken vorgenommen, in der Hoffnung, dass durch die Druckerhöhung die für Cu-Silikate charakteristischen, kleinen SiOSi - Winkel stabilisiert würden. Tatsächlich wurden bei 35 kbar / 900°C die beiden Silikate $\text{Y}_2\text{CuSi}_4\text{O}_{12}$ und $\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Si}_6\text{O}_{17}$ in gut kristalliner Form gefunden (C.5). In Hydrothermalsynthesen bei 1-2 kbar / $450-500^\circ\text{C}$ gelang die Synthese des neuen Doppelschichtsilikats $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Si}_8\text{O}_{19}$, der wahrscheinlich isotypen

Silikats $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Si}_8\text{O}_{19}$, und der schichtsilikatartigen Verbindung $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{Si}_8\text{O}_{20}$ (C.6). Von $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Si}_8\text{O}_{19}$ wurde an Einkristallen die Struktur bestimmt. Diese ist aus Silikatdoppelschichten aufgebaut, die über CuO_4 - Quadrate so verknüpft sind, dass parallel zur monoklinen Achse Kanäle entstehen, in denen Cs plaziert ist (Kap.D).

Summary

The treatment of transition metal cations in silicates as pure charge carriers is inadequate for the particular case of copper(II), which has strongly distorted coordination spheres and partly covalent bonds. The calculation of Cu-specific structural parameters in CuOSi configurations,

$d(\text{Si-O}\dots\text{Cu})$

$d(\text{Cu-O}\dots\text{Si})$

angle CuOSi

for all copper silicates with known structure has shown that the distance Si-O is essentially controlled by the coordination number (i.e. the bond strength sum) of the bridging oxygen atom. The CuO distances, however, show a weak tendency to decrease with increasing CuOSi angle, independently of the bond strength sum at the oxygen (Fig.B5a,b). CuOSi angles at the bridging O and the variation of CuO distances in Cu(II)OSi configurations are comparable with the corresponding parameters in Be(II)OSi configurations.

The mean CuOSi angle is systematically correlated with the tetragonality T (B.1.1), a parameter measuring the tetragonal distortion of Cu-octahedra. The observed increase of the CuOSi angle with increasing octahedral elongation reaches an angle of more than 130° for the extreme case of elongation, i.e. Cu in 4-fold planar coordination (Fig.B7). This value is only slightly lower than the average AlOSi angle (137°) in

aluminosilicates. The similarity in these angles suggests that Cu could possibly substitute in 4-fold coordination sites of framework silicates. Such a substitution has been demonstrated in one example by a powder structure refinement of Cu-substituted pollucite ($\text{Cs}_2\text{CuSi}_5\text{O}_{12}$, analcime structure type; chapter E).

The observation that copper prefers to form Cu-specific silicate structure types - rather than replacing other octahedral cations in common silicate structures - is closely related to the strong elongation of Cu octahedra. The octahedral elongation of Cu (i.e. its tendency to form square-planar coordinations) seems to be even more pronounced in Cu silicates than in Cu oxides. The consequence of this can be geometrically explained considering, for example, Si...Cu...Si triple rings (cf. Fig.B5): Since OSiO tetrahedral angles are virtually fixed, any expansion of the CuOSi angle necessitates a diminution of the SiOSi angle. On the other hand, CuOSi angles were shown to be correlated with the octahedral elongation (Fig.B7), which means that the necessarily elongated Cu octahedron can only occur together with an energetically less favourable SiOSi angle.

Indeed, CuOSi angles in many Cu silicates are unusually small. After numerous attempts to synthesize new copper silicates at atmospheric pressures and at O_2 -pressures up to 14 bar failed, a few synthesis runs were tried at high pressures in the hope that a pressure increase would stabilize those small SiOSi angles so characteristic of Cu silicates. Indeed, at 35 kbar / 900°C the two new silicates $\text{Y}_2\text{CuSi}_4\text{O}_{12}$ and $\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Si}_6\text{O}_{17}$ grew in well crystallized form (C.5). Runs under hydrothermal conditions of 1-2 kbar / $450\text{-}500^\circ$ resulted in the synthesis of the new double layer silicate $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Si}_8\text{O}_{19}$ and its likely Rb equivalent $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Si}_8\text{O}_{19}$, as well as the compound $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{Si}_8\text{O}_{20}$ which

probably has a sheet silicate structure (C.6). Good single crystals of $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Si}_8\text{O}_{19}$ made possible the determination of its structure which consists of silicate double layers linked by CuO_4 squares. These squares separate channels parallel to the monoclinic axis that host the Cs ions (chapter D; Heinrich and Gramlich, 1982).