

laisse apparaître un faible pic dans le voisinage de ce dernier. Nous l'avons attribué à un ellipsoïde d'agitation thermique de ce cation étiré le long du canal. Ceci a été confirmé par la disparition du pic après le changement du mode d'agitation thermique de ce cation, de plus on note une légère amélioration des facteurs de reliabilité qui passent de $R = 0,037$ à $R = 0,035$ et de $wR = 0,049$ à $wR = 0,047$.

Ce sel présente, à notre connaissance, le premier exemple d'hétéropolyanion ternaire (B, Al, As). En considérant les hétéropolyanions binaires (B, As) le seul exemple de boroarséniate condensé de structure connue est la terruggite, composé minéralogique de formule $\text{Ca}_4\text{Mg}[\text{AsB}_6\text{O}_{11}(\text{OH})_6]_2$ (Dal Negro *et al.*, 1973). Il renferme des anions cycliques indépendants formés de tétraèdres BO_4 et d'un triangle BO_3 et ayant comme ramification un tétraèdre AsO_4 . Un autre minéral, la cahnite $[\text{Ca}_2\text{B}(\text{OH})_4\text{AsO}_4]$ (Embrey, 1960), est un

orthoboroarséniate où les tétraèdres AsO_4 et BO_4 ne mettent pas de sommets en commun.

Références

- BAUER, H. (1965). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **337**, 183–190.
 BAUER, H. (1966). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **345**, 225–229.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., BROWN, G. M., ELLISON, R. D., HAMILTON, W. C., IBERS, J. A., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1979). *ORXFLS4*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, E.-U.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., BROWN, G. M., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1979). *ORFFE4*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, E.-U.
 DAL NEGRO, A., KUMBASAR, L. & UNGARETTI, L. (1973). *Am. Mineral.* **58**, 1034–1043.
 DRISS, A. & JOUINI, T. (1987). *C. R. Acad. Sci.* **305**(II), 1419–1422.
 EMBREY, P. G. (1960). *Mineral Mag.* **32**, 666–668.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)

Acta Cryst. (1988). **C44**, 794–796

Die Struktur des Dibariumkupferplatinidytriumoktaoxids, $\text{Ba}_2\text{CuPtY}_2\text{O}_8$

VON KATSUO KATO, KOUSUKE KOSUDA, YOSHISHIGE UCHIDA, EIJI TAKAYAMA-MUROMACHI UND OSAMU FUKUNAGA*

Mukizaishitsu Kenkyusho, † 1-1 Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken 305, Japan

(Eingegangen am 3. November 1987; angenommen am 4. Januar 1988)

Abstract. Dibarium copper platinum dyttrium octaoxide, $M_r = 839.093$, orthorhombic, *Pnma*, $a = 13.1977(2)$, $b = 5.6780(2)$, $c = 10.3126(2)$ Å, $V = 772.79(3)$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 7.212$ Mg m⁻³, $\text{CuK}\alpha_{1,2}$, $\lambda = 1.540562$, 1.544392 Å for lattice parameters, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å for intensity measurement, $\mu = 45.9$ mm⁻¹, $F(000) = 1444$, $T = 298$ K, final $R = 0.033$ for 1550 unique observed reflections. The CuO_5 pyramids and the PtO_6 octahedra are joined by edge sharing to form a zigzag chain parallel to [010]. Two such chains are connected through common O atoms and form a column of CuPtO_8 . One of the Ba ions is accommodated within the column and surrounded by 12 O atoms. The other Ba ion and two Y ions are placed among the columns and are coordinated to 11 and seven O atoms respectively.

Einleitung. Die vorliegende Verbindung entstand aus einem fehlgeschlagenen Drucksinterungsversuch, eine fest gesinterte Masse des supraleitenden Oxids

$\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ ($y = 6,5$ bis 7) herzustellen. Als Ausgangsmaterial diente $\text{Ba}_{0,637}\text{Y}_{0,363}\text{Cu}_{1,02}\text{O}_y$ mit $T_c = 87$ K [Präparat Nr. 5706 in Fukunaga, Ishizawa & Tanaka (1987)]; der Druck und die Temperatur waren auf 7 kg cm^{-2} bzw. 1373 K eingestellt. Die letztere war allerdings zu hoch und führte zu inkongruenter Schmelzung des Materials. Die flüssige Phase lief zum Teil von der Form aus und die Platinfolie, die die Ausgangsmasse umhüllte, wurde stark geätzt. Die zurückgebliebene Masse war eine Gemenge röntgenographisch unidentifizierbarer Phasen. Es gelang uns jedoch, von ihr einige Einkristalle zu entnehmen. Aus einer Strukturbestimmung ergab sich, daß es sich um die im Titel genannte, bisher unbekannte Verbindung handelt.

Experimentelles. Aus einer Analyse mit der Elektronenmikrosonde EMX-SM7 der Fa. Shimadzu ergaben sich die Werte: Ba 32,72, Cu 6,78, Pt 22,84, Y 20,48 und O 15,54 Gew.-%; sie legten die chemische Formel $\text{Ba}_2\text{CuPtY}_2\text{O}_8$ nahe. Abmessung des röntgenographisch untersuchten Kristalls $0,13 \times 0,09 \times 0,04$ mm. Gitterparameter aus 2θ -Werten ($2\theta > 90^\circ$) von $97 \text{ h}0\text{l}$ - und $56 \text{ h}k0$ -Reflexen gemessen auf Rückstrahl-Weissenberg-Aufnahmen von $57,3$ mm

* z.Z. an Department of Inorganic Materials, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan.

† Staatliches Institut für Anorganische Materialforschung.

Tabelle 1. Lageparameter für $\text{Ba}_2\text{CuPtY}_2\text{O}_8$ in Einheiten der Zellkonstanten (Standardabweichungen in Klammern)

$$U_{\text{äq}} = \frac{1}{8}\pi^2(\sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j).$$

	x	y	z	$U/U_{\text{äq}}$ ($\text{Å}^2 \times 10^2$)
Ba(1)	0,42203 (6)	$\frac{1}{2}$	0,40781 (8)	0,823 (14)
Ba(2)	0,20696 (6)	$\frac{1}{2}$	0,68573 (8)	0,773 (14)
Cu	0,46082 (13)	$\frac{1}{2}$	0,73092 (16)	0,86 (3)
Pt	0,19362 (4)	$\frac{1}{2}$	0,03271 (4)	0,391 (10)
Y(1)	0,41755 (9)	$\frac{1}{2}$	0,01541 (11)	0,48 (2)
Y(2)	0,14211 (9)	$\frac{1}{2}$	0,31213 (11)	0,52 (2)
O(1)	0,2968 (7)	$\frac{1}{2}$	0,1856 (9)	0,68 (15)
O(2)	0,0896 (8)	$\frac{1}{2}$	0,8907 (10)	0,94 (17)
O(3)	0,1137 (5)	0,0069 (13)	0,1361 (7)	0,91 (11)
O(4)	0,0078 (5)	-0,0071 (13)	0,3628 (7)	0,77 (10)
O(5)	0,2828 (5)	0,0085 (13)	0,9431 (7)	0,91 (11)

Filmradius. Intensitäten von 6670 Reflexen mit $0 \leq h \leq 21$, $-9 \leq k \leq 9$, $-16 \leq l \leq 16$ und bis zu $(\sin\theta)/\lambda = 0,807 \text{ Å}^{-1}$ gemessen auf Einkristalldiffraktometer AFC-3 der Fa. Rigaku, ω -Scan für $2\theta < 30^\circ$, $\omega/2\theta$ -Scan für $2\theta \geq 30^\circ$, Scan-Breite und -Geschwindigkeit $1,2^\circ + 0,5^\circ \tan\theta$ bzw. 2° min^{-1} für ω -Kreis. Drei Standardreflexe 139mal gemessen mit Standardabweichungen von 0,46 bis 0,49%. 5098 Reflexe mit $I > \sigma(I)$ als beobachtet betrachtet, 1572 Reflexe unbeobachtet, 1550 symmetrisch, unabhängige Reflexe, R_{int} bezüglich F 0,062 und 0,041 vor bzw. nach Anwendung rechnerischer Absorptionskorrektur, Korrekturfaktor für F 2,37 bis 5,97. Struktur gelöst mit Hilfe der Pattersonfunktion, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate bezüglich F mit Einheitsgewicht. Atomformfaktoren und Dispersionskorrekturen aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1974), anisotrope Temperaturfaktoren* für Metallatome. Extinktionskorrektur nach Zachariasen (1967, 1968) unter Verwendung einer vereinfachten Formel

$$F_c = sF[1 + (g\bar{T}/\sin 2\theta)(1 + \cos^4 2\theta \cos^2 2\theta_M) \times (1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_M)^{-1} F^2]^{-1/4},$$

der Glanzwinkel des Graphit-Monochromators $2\theta_M = 12,17^\circ$, Angleichungsfaktor $s = 1,175$ (3), freier Koeffizient $g = 8,2$ (4) $\times 10^{-6} \text{ mm}^{-1}$, mit der Absorption gewichteter mittlerer Strahlengang im Kristall $\bar{T} = 0,0214$ bis $0,0486 \text{ mm}$; Korrekturfaktor $\geq 0,851$. Max. Δ/σ im letzten Zyklus 0,00015, $R = 0,033$, $wR = 0,042$, $S = 6,36$, $\Delta\rho = -3,2$ bis $3,6 \text{ e Å}^{-3}$. Benutzte Rechenprogramme: *RSLC3* des *UNICSII*-Systems (Sakurai, 1967) zur Bestimmung der Gitterparameter, *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964) für

* Die Liste der Strukturamplituden und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei dem British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44650: 10 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

die Berechnung der Abstände, *ORTEPII* (Johnson, 1976) zur Anfertigung des Strukturbildes, und eigene unveröffentlichte Programme.

Diskussion. Die Lageparameter der Atome sind in Tabelle 1 aufgeführt; die Metallatome sowie O(1) und O(2) besetzen die spezielle Punktlage 4(c) der Raumgruppe *Pnma*. Fig. 1 zeigt die Atomanordnung. In der Mitte der Elementarzelle verlaufen parallel [010] zwei Zickzackketten der über gemeinsamen Ecken verknüpften PtO_6 -Oktaeder und CuO_5 -Pyramide. Die Ketten sind ihrerseits durch gemeinsame O-Atome, die gleichzeitig Pyramidenspitzen einer Kette und Oktaederecke der anderen Kette darstellen, miteinander verbunden und bilden eine unendliche Säule der Zusammensetzung CuPtO_8 . Das Ba(1)-Atom ist innerhalb der Säule eingelagert und von elf O-Atomen dieser Säule sowie von einem weiteren O-Atom der Nachbarsäule umgeben; es liegt eine leicht verzerrte, kuboktaedrische [12]-Koordination vor. Das Ba(2)-Atom sitzt dagegen zwischen den Säulen und weist eine relativ regelmäßige [11]-Koordination auf. Die beiden Y-Atome liegen ebenfalls zwischen den Säulen und sind jeweils von sieben O-Atomen umgeben, von denen sechs ein trigonal-prismatisches Koordinationspolyeder bilden und eins über einer Prismenfläche liegt.

Pyramidale [5]-Koordination kommt häufig in komplexen Kupferoxiden vor. So tritt sie zum Beispiel auch in der supraleitenden Verbindung $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ (Hazen *et al.*, 1987). Das vierwertige Pt-Atom im PtO_2 nimmt eine oktaedrische [6]-Koordination an (Siegel, Hoekstra & Tani, 1969), während die überwiegend zweiwertigen Pt-Atome der valenzgemischten Verbindungen $\text{M}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$ quadratisch planar mit vier O-Atomen verbunden sind (Zöllner, Thiele & Müllner, 1978; Schwartz, Prewitt, Shannon, Corliss, Hastings & Chamberland, 1982; Schwartz, Parise, Prewitt & Shannon, 1982). In dem ebenfalls valenzgemischten

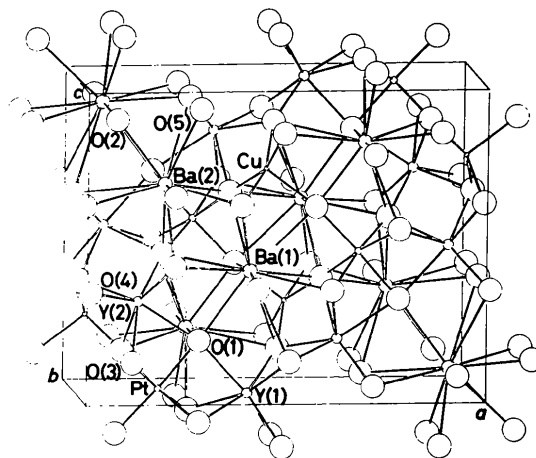


Fig. 1. Struktur des $\text{Ba}_2\text{CuPtY}_2\text{O}_8$.

Tabelle 2. Ausgewählte interatomare Abstände (Å) mit Standardabweichungen in Klammern

Ba(1)–O(3 ^{iv})	2,809 (7)	–O(1)	2,825 (10)
–O(2 ⁱⁱⁱ)	2,8486 (8)	–O(3 ^{v,vii})	2,917 (7)
–O(2 ^{viii})	3,034 (10)	–O(5 ^{iii,v})	3,098 (7)
–O(4 ^{v,vii})	3,346 (7)		
Ba(2)–O(2)	2,621 (10)	–O(3 ^{iv})	2,827 (7)
–O(1 ^{iv})	2,8394 (2)	–O(5 ^{iii,v})	2,904 (7)
–O(5 ^{vi})	3,151 (7)	–O(4 ^{ix,xiii})	3,192 (7)
–O(5)	3,151 (7)		
Cu		–O(3 ^{iv})	2,013 (7)
–O(2 ^{viii})	1,981 (7)		
–O(2 ⁱⁱ)	2,112 (10)		
Pt		–O(5 ^{v,xii})	2,030 (7)
–O(2 ^v)	2,007 (10)	–O(1)	2,084 (10)
–O(3 ^{vi})	2,038 (7)		
–O(3)	2,038 (7)		
Y(1)–O(4 ^{v,vii})	2,265 (7)	–O(4 ^{iii,v})	2,313 (7)
–O(5 ^{v,xii})	2,366 (7)	–O(1)	2,370 (10)
Y(2)–O(5 ^{iii,v})	2,227 (7)	–O(3 ^{vi})	2,312 (7)
–O(4 ^{xi})	2,354 (7)	–O(1)	2,423 (10)
–O(3)	2,312 (7)	–O(4)	2,354 (7)

Symmetrieoperationen: (i) $\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}+z$; (ii) $\frac{1}{2}-x, 1-y, -\frac{1}{2}+z$; (iii) $\frac{1}{2}-x, -y, -\frac{1}{2}+z$; (iv) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$; (v) $\frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}-z$; (vi) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}+z$; (vii) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$; (viii) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{3}{2}-z$; (ix) $-x, -y, 1-z$; (x) $x, y, -1+z$; (xi) $x, \frac{1}{2}-y, z$; (xii) $x, \frac{1}{2}-y, -1+z$; (xiii) $-x, \frac{1}{2}+y, 1-z$.

CdPt₃O₆ ist das vierwertige Pt-Atom oktaedrisch von sechs O-Atomen umgeben, während das zweiwertige Pt-Atom eine quadratisch planare [4]-Koordination annimmt (Prewitt, Schwartz & Shannon, 1983). Somit ist das [6]-koordinierte Pt-Atom im Ba₂CuPtY₂O₈ wahrscheinlich vierwertig. Da alle O-Lagen zweifelsfrei vollständig besetzt sind, muß das Cu-Atom zweiwertig sein. Die interatomaren Abstände sind in Tabelle 2 zusammengestellt; die Mittelwerte für einzelne Metall-

atome stimmen mit den von den Ionenradien (Shannon, 1976) erwarteten werten überein.

Die untersuchten Einkristalle des Ba₂CuPtY₂O₈ wiesen bei Raumtemperatur keine nennenswerte elektrische Leitfähigkeit auf.

Literatur

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Bericht ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VStA.
- FUKUNAGA, O., ISHIZAWA, Y. & TANAKA, T. (1987). *Yogyo Kyokai Shi*, **95**, 663–665.
- HAZEN, R. M., FINGER, L. W., ANGEL, R. J., PREWITT, C. T., ROSS, N. L., MAO, H. K., HADIDIACOS, C. G., HOR, P. H., MENG, R. L. & CHU, C. W. (1987). *Phys. Rev. B*, **35**, 7238–7241.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Gegenwärtiger Verteiler D. Reidel, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Bericht ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VStA.
- PREWITT, C. T., SCHWARTZ, K. B. & SHANNON, R. D. (1983). *Acta Cryst. C***39**, 519–521.
- SAKURAI, T. (1967). Herausgeber. *UNICSII. Universal Crystallographic Computation Program System*. The Crystallographic Society of Japan, Tokyo, Japan.
- SCHWARTZ, K. B., PARISE, J. B., PREWITT, C. T. & SHANNON, R. D. (1982). *Acta Cryst. B***38**, 2109–2116.
- SCHWARTZ, K. B., PREWITT, C. T., SHANNON, R. D., CORLISS, L. M., HASTINGS, J. M. & CHAMBERLAND, B. L. (1982). *Acta Cryst. B***38**, 363–368.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst. A***32**, 751–767.
- SIEGEL, S., HOEKSTRA, H. R. & TANI, B. S. (1969). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 3803–3807.
- ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558–564.
- ZACHARIASEN, W. H. (1968). *Acta Cryst. A***24**, 212–216.
- ZÖLLNER, C., THIELE, G. & MÜLLNER, M. (1978). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **443**, 11–18.

Acta Cryst. (1988). **C44**, 796–799

Preparation and X-ray Structure of the Calcium(II) Complex of *N*-Phosphonomethylglycine Ca[O₂CCH₂NH₂CH₂PO₃].2H₂O at pH 7.2

BY PHILIP R. RUDOLF, ERIC T. CLARKE, ARTHUR E. MARTELL* AND ABRAHAM CLEARFIELD

Department of Chemistry, Texas A&M University, College Station, Texas 77843, USA

(Received 25 August 1987; accepted 5 January 1988)

Abstract. $M_r = 243.17$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 7.9497$ (4), $b = 10.3985$ (4), $c = 5.4287$ (4) Å, $\alpha = 101.544$ (4), $\beta = 96.950$ (5), $\gamma = 74.506$ (4)°, $V = 422.61$ (4) Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.91$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.54178$ Å, $\mu = 81.34$ cm⁻¹, $F(000) = 252$, $T = 295$ K, $R = 0.029$ for 1094 unique observed reflections. The Ca²⁺ ion is seven-coordinate with two *cis*-water ligands and two coordinate bonds to O2 and O3 of the phosphonate

group of *N*-phosphonomethylglycine (pmg). The remaining coordination involves O1 and O3 of symmetry-related phosphonate groups and O9 from a symmetry-related carboxylic acid group. The coordination at pH 7.2 may be described as an infinite array of unfolded *N*-protonated pmg ligands that coordinate to Ca^{II} to form four-membered chelate rings.

Introduction. *N*-Phosphonomethylglycine (pmg), first described by Toy & Whing (1964), is a member of the

* To whom all correspondence should be addressed.