

Zur Kenntnis eines Calcium–Kupfer–Orthoarsenats: $\text{Ca}_{1,5}\text{Cu}_{1,5}(\text{AsO}_4)_2$

D. Osterloh und Hk. Müller-Buschbaum*

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstr. 40-60, 24098 Kiel (Deutschland)

(Eingegangen am 16. Oktober 1993)

Abstract

Single crystals of $\text{Ca}_{1,5}\text{Cu}_{1,5}(\text{AsO}_4)_2$ were prepared by solid state reaction below the melting point. The light blue crystals show monoclinic symmetry, space group $C_{2h}^5-P2_1/a$, $a = 16.609 \text{ \AA}$; $b = 5.056 \text{ \AA}$; $c = 8.950 \text{ \AA}$; $\beta = 117.08^\circ$, $Z = 2$. The Cu^{2+} ions are in 4- and 5-fold coordination. One point position of Ca^{2+} shows octahedral coordination, the other is 7+2 surrounded by oxygen. As^{5+} is characterized by isolated AsO_4 tetrahedra.

Zusammenfassung

Durch Feststoffreaktion unterhalb des Schmelzpunktes wurden Einkristalle von $\text{Ca}_{1,5}\text{Cu}_{1,5}(\text{AsO}_4)_2$ erhalten. Die blaßblauen Kristalle kristallisieren monoklin, Raumgruppe $C_{2h}^5-P2_1/a$; $a = 16,609 \text{ \AA}$; $b = 5,056 \text{ \AA}$; $c = 8,950 \text{ \AA}$; $\beta = 117,08^\circ$; $Z = 2$. Die Cu^{2+} -Ionen sind vier- bzw. fünffach von Sauerstoff koordiniert. Eine Ca-Punktage besitzt eine oktaedrische, die andere eine 7+2-Koordination durch O^{2-} . As^{5+} ist durch isolierte AsO_4 -Tetraeder charakterisiert.

1. Einleitung

Erdalkalimetall–Kupfer–Oxoarsenate sind eine erstaunlich wenig untersuchte Substanzklasse. Erst in jüngster Zeit wurde über die Darstellung und Strukturklärung von $\text{BaCu}_2(\text{AsO}_4)_2$ [1] berichtet. Besonders auffällig sind an dieser Substanz die großen strukturellen Unterschiede zu den früher untersuchten Erdalkalimetall–Kupfer–Oxovanadaten. Diese betreffen die Vernetzung der Koordinationspolyeder und die ungewöhnliche Verknüpfung zweier trigonaler CuO_5 -Bipyramiden unter Bildung von Cu_2O_8 -Bipyramidendoppeln. In $\text{BaCu}_2(\text{AsO}_4)_2$ wurde Cu^{2+} die kristallchemische Rolle eines Kations zugeschrieben, wohingegen bei den Kupferoxovanadaten häufig Übergänge zu den Oxocupraten auftreten, welche Cu^{2+} im anionischen Teil der Kristallstruktur aufweisen. Bezüglich der in der Struktur auftretenden Polyederachtringe besteht eine Verwandtschaft von $\text{BaCu}_2(\text{AsO}_4)_2$ zu $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$ [2] und $\text{BaZn}_2(\text{PO}_4)_2$ [3].

Formal leiten sich Erdalkalimetall–Kupfer–Orthoarsenate von den Kristallstrukturen von $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ [4] bzw. $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ [5] ab, indem Cu^{2+} bzw. Zn^{2+} partiell gegen Erdalkalimetallionen ersetzt

werden. Die Folge ist ein deutlicher Wechsel der kristallchemischen Eigenschaften, wie an $\text{BaCu}_2(\text{AsO}_4)_2$ gezeigt wurde [1]. Offen ist die Frage, wie sich ein weiterer Austausch von Cu^{2+} gegen Erdalkalimetallionen bei den Orthoarsenaten auswirkt. Einen Beitrag in diese Richtung bringt die Untersuchung von $\text{Ca}_{1,5}\text{Cu}_{1,5}(\text{AsO}_4)_2$.

2. Darstellung von $\text{Ca}_{1,5}\text{Cu}_{1,5}(\text{AsO}_4)_2$ -Einkristallen mit anschließender röntgenographischer Untersuchung

Für die Synthese von $\text{Ca}_{1,5}\text{Cu}_{1,5}(\text{AsO}_4)_2$ -Einkristallen wurden CuO , CaCO_3 und $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (alle Merck reinst) im Verhältnis 4,5:4,5:1 innig vermennt und zu Tabletten verpreßt. Diese wurden im elektrischen Widerstandsofen auf 980°C erhitzt, bis ein Anschmelzen der Tablettenoberfläche zu erkennen war. Nach zweitägigem Halten der Temperatur wurde mit 10°C h^{-1} bis auf 300°C abgekühlt. Aus der stark zusammengesinterten Tablette konnten blaßblaue, nadelförmige Einkristalle isoliert werden. Diese wurden mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX System Link AN 10000) unter Anwendung standardfreier Meßtechnik analytisch

*Korrespondenzautor.

TABELLE 1. Meßbedingungen und kristallographische Daten für $\text{Ca}_{1,5}\text{Cu}_{1,5}(\text{AsO}_4)_2$ (Standardabweichungen in Klammern)

Gitterkonstanten (Å) und Winkel (°):	$a = 16,609(9)$ $b = 5,056(4)$ $c = 8,950(6)$ $\beta = 117,08(5)$
Zellvolumen (Å ³):	669,16
Auslöschungsbedingungen:	$h0l: h = 2n$ $h00: h = 2n$ $0k0: k = 2n$
Raumgruppe:	$C_{2h}^5-P2_1/a$
Zahl der Formeleinheiten:	$Z = 2$
Diffraktometer:	4-Kreis, Philips, PW 1100
Strahlung/Monochromator:	MoK α /Graphit
2 θ -Bereich (°):	5–70
Meßmodus:	background–peak–background
Schrittweite:	0,04
Zeit/Schritt:	0,5 s
Korrekturen:	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktor
Symmetrieunabhängige Reflexe:	1792
Verwendete Reflexe:	616 ($F_o > 6\sigma(F_o)$)
Verfeinerte Parameter:	52
Gütefaktor bei isotropen Temperaturfaktoren:	$R = 0,074$ $R_w = 0,072$ $w = 1,5605/\sigma^2(F)$ $R_w = \sum w^{1/2} \cdot (F_o - F_c) / \sum w^{1/2} \cdot (F_o)$

TABELLE 2. Atomparameter für $\text{Ca}_{1,5}\text{Cu}_{1,5}(\text{AsO}_4)_2$ (Standardabweichungen in Klammern). In der Raumgruppe $C_{2h}^5-P2_1/a$ sind folgende Punktlagen besetzt

Atom	Lage	x	y	z	B (Å ²)
Ca1	(2a)	0,0	0,0	0,0	1,49(8)
Ca2	(4e)	0,7321(3)	0,9641(10)	0,6935(7)	1,01(7)
Cu1	(2b)	0,5	0,0	0,5	0,98(6)
Cu2	(4e)	0,8804(2)	0,9853(10)	0,2004(4)	1,19(5)
As1	(4e)	0,6544(2)	0,9986(10)	0,0363(3)	1,07(4)
As2	(4e)	0,5942(2)	0,5089(9)	0,4323(3)	0,74(4)
O1	(4e)	0,764(1)	0,051(1)	0,184(1)	0,93(10)
O2	(4e)	0,996(1)	0,062(1)	0,758(1)	1,18(11)
O3	(4e)	0,923(1)	0,192(1)	0,422(1)	0,66(10)
O4	(4e)	0,898(1)	0,692(1)	0,501(1)	0,63(10)
O5	(4e)	0,810(1)	0,118(1)	0,559(1)	0,69(10)
O6	(4e)	0,857(1)	0,596(1)	0,151(1)	1,64(11)
O7	(4e)	0,908(1)	0,670(1)	0,898(1)	1,29(11)
O8	(4e)	0,864(1)	0,165(1)	0,962(1)	1,10(11)

untersucht. Es ergab sich ein Verhältnis Cu:Ca:As von 3:3:4. Mit Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen sowie Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die kristallographischen Daten und Reflexintensitäten bestimmt. Tabelle 1 stellt die kristallographischen Daten mit den Meßbedingungen zusammen. Die Lagen der stark streuenden Elemente wurden mit dem Programm SHELXS-86 [6] ermittelt. Die fehlenden Sauerstoffpositionen ergaben sich aus Differenzfourieranalysen mit

TABELLE 3. Interatomare Abstände für $\text{Ca}_{1,5}\text{Cu}_{1,5}(\text{AsO}_4)_2$ in Å (Standardabweichungen in Klammern)

Ca1–O2	2,159(11) 2×	Cu2–O1	1,900(17)
–O7	2,164(10) 2×	–O2	1,927(17)
–O8	2,283(16) 2×	–O6	2,016(7)
		–O3	2,061(9)
Ca2–O5	2,269(17)	–O8	2,219(11)
–O1	2,346(9)		
–O4	2,367(11)	As1–O7	1,651(15)
–O6	2,539(17)	–O6	1,673(11)
–O8	2,610(10)	–O1	1,715(12)
–O3	2,678(14)	–O8	1,715(8)
–O5	2,687(10)		
–O7	3,038(13)	As2–O5	1,652(17)
–O1	3,154(8)	–O4	1,694(7)
		–O2	1,701(9)
Cu1–O3	1,933(9) 2×	–O3	1,726(12)
–O4	1,956(15) 2×		

dem Programm SHELX-76 [7]. Tabelle 2 gibt die endgültigen Werte wieder. Mit diesen Daten errechnen sich die in Tabelle 3 aufgeführten interatomaren Abstände.

3. Beschreibung der Kristallstruktur mit Diskussion

Die voranstehende Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß $\text{Ca}_{1,5}\text{Cu}_{1,5}(\text{AsO}_4)_2$ mit $\text{Ca}_{1,5}\text{Cu}_{1,5}(\text{PO}_4)_2$ [8] isotyp ist. Von großem Interesse ist jedoch, daß zu $\text{BaCu}_2(\text{AsO}_4)_2$ [1] kaum eine kristallchemische Parallele besteht. Um diese Unterschiede zeigen zu können, wird zunächst die Kristallstruktur von $\text{Ca}_{1,5}\text{Cu}_{1,5}(\text{AsO}_4)_2$ beschrieben. Leicht zu überschauen sind die zueinander isoliert auftretenden AsO_4 -Tetraeder, die in Abb. 1 im Bereich einer Elementarzelle durch Schraffur hervorgehoben sind. Die Kristallstruktur wird im wesentlichen durch ein $[\text{Ca}_{1,5}\text{Cu}_{1,5}\text{O}_8]^{10-}$ -Gerüst bestimmt. Dieses Gerüst setzt sich aus CaO_6 -Oktaedern um die Lage Ca(1), CaO_{7+2} -Polyedern um die Lage Ca(2), planaren CuO_4 -Polyedern um die Lage Cu(1) und einer stark deformierten quadratischen Pyramide um die Lage Cu(2) zusammen. Abbildung 1 zeigt, daß längs [010] durch den Ursprung der Elementarzelle verlaufend eine eindimensionale Stapelung zueinander isolierter CaO_6 -Oktaeder vorliegt. Von CaO_6 -Oktaedern ist auch die a/b -Ebene zentriert. Letztere verknüpfen über eine Kante mit den in Abb. 2(a) gezeichneten CaO_{7+2} -Polyedern. Zwei CaO_{7+2} -Polyeder sind schließlich über eine Ecke miteinander verbunden (vergleiche Abb. 1). Es ist zu erkennen, daß die Ca/O-Teilstruktur kein dreidimensionales Gerüst aufbaut. Dieses wird erhalten, wenn die Polygone um Kupfer einbezogen werden.

Abbildung 2(b) gibt das CuO_5 -Polyeder um die Lage Cu(2) wieder. Die gewählte Darstellung zeigt, daß von vier O^{2-} -Ionen mit den Cu–O-Abständen 1,90–2,06 Å

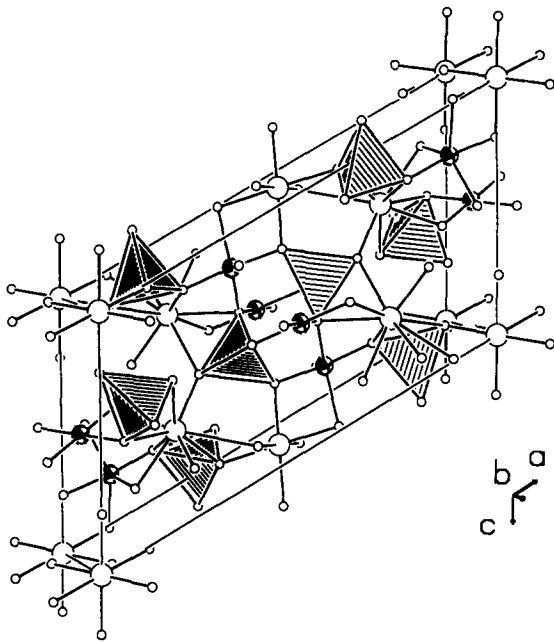


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Polyederverknüpfung in $\text{Ca}_{1,5}\text{Cu}_{1,5}(\text{AsO}_4)_2$ im Bereich einer Elementarzelle. AsO_4 -Tetraeder = schraffiert, Kugel mit Segment = Cu^{2+} , große offene Kugel = Ca^{2+} , kleine offene Kugel = O^{2-} .

eine stark gewellte Rechteckfläche aufgespannt wird, die von einem fünften O^{2-} im Abstand von 2,22 Å überkappt wird. Der überkappende Nachbar kann infolge seiner Nähe zu Cu^{2+} nicht vernachlässigt werden, anderenfalls nähert sich die gewellte Pyramidenbasisfläche einem Tetraeder. Diese CuO_5 -Polyeder sind mit quadratisch planaren Polygonen um $\text{Cu}(1)$ über Ecken verknüpft und bilden die in Abb. 3 gezeichneten Polyederanordnungen. Längs [010] sind zum Beispiel in der Mitte der Elementarzelle CuO_4 -Polygone aufger-

eiht, sie haben untereinander keinen Kontakt. Jeweils ein CuO_4 -Polygon ist über eine Ecke mit einer deformierten CuO_5 -Pyramide verknüpft, so daß Cu_2O_8 -Baugruppen entstehen. Der dreidimensionale Zusammenhalt dieser Baugruppen erfolgt durch die Polyeder um $\text{Ca}(1)$ und $\text{Ca}(2)$.

Wie bereits erwähnt besteht praktisch keine Verwandtschaft von $\text{Ca}_{1,5}\text{Cu}_{1,5}(\text{AsO}_4)_2$ mit $\text{BaCu}_2(\text{AsO}_4)_2$. Diese beschränkt sich auf die isolierten Tetraeder um As^{5+} und die formale Parallele von Cu_2O_8 -Baugruppen in beiden Verbindungen. Eine nähere Betrachtung der Cu_2O_8 -Baugruppe in $\text{BaCu}_2(\text{AsO}_4)_2$ zeigt jedoch, daß dort zwei trigonale CuO_5 -Bipyramiden über eine Kante verknüpft sind. Kristallchemisch näher stehen die beiden Stoffe $\text{Ca}_{1,5}\text{Cu}_{1,5}(\text{AsO}_4)_2$ und $\text{BaCu}_2(\text{AsO}_4)_2$ der triklinen [9] bzw. monoklinen [4] Form von $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$. In Ergänzung zur früheren Diskussion von $\text{BaCu}_2(\text{AsO}_4)_2$ [1] kann für $\text{Ca}_{1,5}\text{Cu}_{1,5}(\text{AsO}_4)_2$ festgestellt werden, daß in der triklinen Form von $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ [9] die gleichen quadratisch planaren Polygone und deformierten quadratischen Pyramiden auftreten. Die Polyederverknüpfung ist in $\text{Ca}_{1,5}\text{Cu}_{1,5}(\text{AsO}_4)_2$ eine völlig andere als in den bisher untersuchten Orthoarsenaten und mit Ausnahme von $\text{Ca}_{1,5}\text{Cu}_{1,5}(\text{PO}_4)_2$ in den Orthophosphaten.

Die kristallchemische Rolle des Kupfers wurde für $\text{BaCu}_2(\text{AsO}_4)_2$ als kationische beschrieben [1]. In der hier untersuchten Substanz $\text{Ca}_{1,5}\text{Cu}_{1,5}(\text{AsO}_4)_2$ ist eine Kupferlage quadratisch planar koordiniert, was eher typisch für Oxocuprate mit Kupfer als Bestandteil der anionischen Teilstruktur ist. Der gestiegene Anteil an Erdalkalimetall verschiebt offenbar einen Teil des kationischen Kupfers in den Bereich der anionischen Teilstruktur von Oxocupraten.

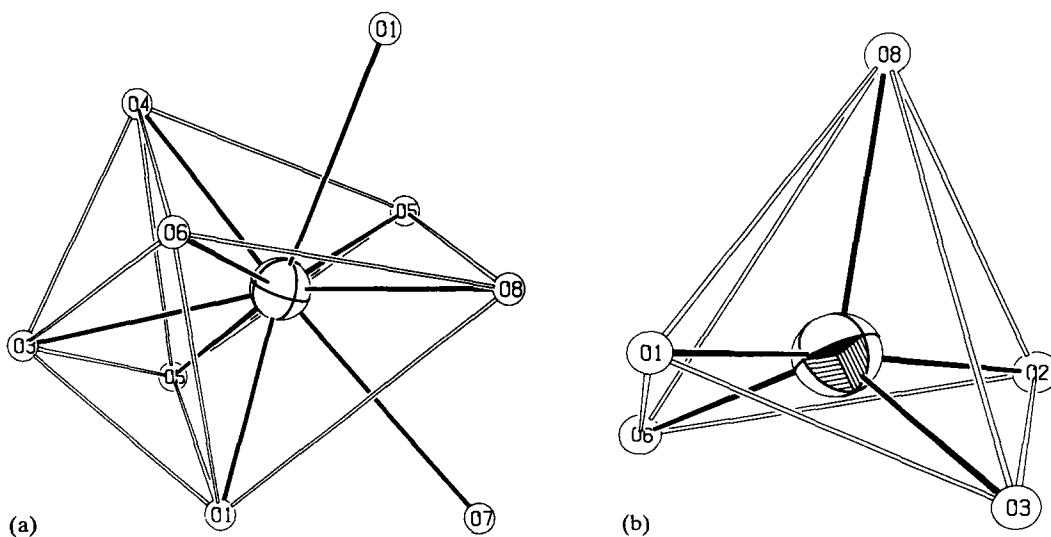


Abb. 2. (a) Koordinationspolyeder um $\text{Ca}(2)$. Die Sauerstofflagen sind beschriftet. (b) Koordinationspolyeder um $\text{Cu}(2)$. Die Sauerstofflagen sind beschriftet.

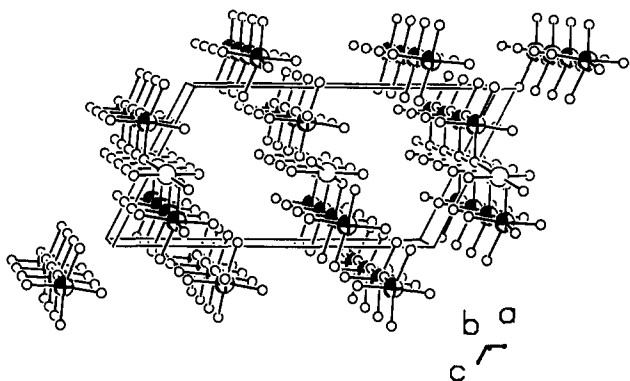


Abb. 3. Perspektivische Darstellung der planaren Polygone um Cu(1)=große offene Kugel und um Cu(2)=große Kugel mit Segment. Kleine offene Kugel=O²⁻.

Dank

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [10, 11] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57909in angefordert werden.

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

Literaturverzeichnis

- 1 D. Osterloh und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 2 A. Hemon und C. Courbion, *J. Solid State Chem.*, **85** (1990) 164.
- 3 R. Schmidt und R. Kniep, *Z. Kristallogr.*, **196** (1991) 312.
- 4 S.J. Poulsen und C. Calvo, *Can. J. Chem.*, **46** (1968) 917.
- 5 C. Calvo, *Can. J. Chem.*, **43** (1965) 436.
- 6 G.M. Sheldrick, Program for the Solution of Crystal Structures, Göttingen, 1986.
- 7 G.M. Sheldrick, SHELX-Program for Crystal Structure Determination, Version 1.1, Cambridge, 1976.
- 8 J.B. Anderson, E. Kostiner und F.A. Ruzala, *J. Solid State Chem.*, **39** (1981) 29.
- 9 H. Effenberger, *Monatshefte f. Chem.*, **119** (1988) 1103.
- 10 C.K. Johnson, *Report ORNL-3794*, Oak Ridge National Laboratory, TN, 1965.
- 11 K.-B. Plötz, *Dissertation*, Universität Kiel, 1982.