

Zur Kenntnis von $\text{Cr}_2\text{H}_2(\text{As}_2\text{O}_7)(\text{As}_4\text{O}_{12})$

Martin Jansen* und Gerold Brachtel

Institut für Anorganische und Analytische Chemie,
Justus Liebig-Universität, D-6300 Lahn-Gießen, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 11. Februar 1979. Angenommen 2. März 1979)

On the Knowledge of $\text{Cr}_2\text{H}_2(\text{As}_2\text{O}_7)(\text{As}_4\text{O}_{12})$

The crystal structure of $\text{Cr}_2\text{H}_2(\text{As}_2\text{O}_7)(\text{As}_4\text{O}_{12})$ has been determined by X-ray methods using single crystal diffractometer data (1,152 reflections, $R = 0.054$, orthorhombic, $Pmmn$, $a = 1317.7$ (7), $b = 1124.9$ (6), $c = 494.3$ (4) pm, $Z = 2$). The crystal structure contains both diarsenate(V) and the hitherto unknown cyclo-tetraarsenate(V)-anions. The magnetic susceptibility follows the *Curie-Weiss* law ($\mu = 3.86 \pm 0.01 \mu_B/\text{Cr}^{3+}$, $\Theta = -31$ K).

[*Keywords: Crystal structure of $\text{Cr}_2\text{H}_2(\text{As}_2\text{O}_7)(\text{As}_4\text{O}_{12})$; Cyclo-tetraarsenate(V)-ion; Diarsenate(V)-ion; Magnetic susceptibility*]

Einleitung

Die Kristallstruktur von As_2O_5 enthält Arsen je zur Hälfte in tetraedrischer und oktaedrischer Sauerstoffumgebung^{1,2}. Dieses Strukturmerkmal eröffnet die Möglichkeit, das sechsfach koordinierte Arsen durch ein geringfügig größeres Kation bzw. das vierfach koordinierte durch ein kleineres Kation auszutauschen. Hierbei könnte As^{5+} auch durch ein niedriger geladenes Teilchen ersetzt werden, weil ein Ladungsausgleich durch Einbau weiterer Kationen in die für die Struktur von As_2O_5 ebenfalls charakteristischen röhrenförmigen Hohlräume möglich ist. Bei der experimentellen Überprüfung dieses Konzeptes erhielten wir im Falle des Versuchs zum Einbau von Chrom ein neues Oxid, das durch die nachstehend beschriebenen Untersuchungen charakterisiert wurde.

Experimentelles

Gemenge von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ und As_2O_5 mit den Cr/As-Verhältnissen von 1:1, 1:2 ... 1:5 wurden unter hohen Sauerstoffdrücken in einem Edelmetallautoklaven erhitzt [Reaktionszeit = 4 Tage, $T = 500^\circ\text{C}$, $p(\text{O}_2) = 1200$ bar, Korund-

fingeriegel]. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ wurde aus einer wäßrigen Chrom(III)-nitratlösung durch Fällung mit NH_3 und anschließendem gründlichen Waschen erhalten, die Darstellung von As_2O_5 erfolgte durch Entwässerung von Arsensäure (vgl.²⁾).

Homogenität des Reaktionsproduktes wurde im Bereich Cr:As = 1:3 erzielt. Pulverproben und Kristalle haben eine zeisiggrüne Farbe; sie sind luft- und feuchtigkeitsunempfindlich. Die Kristalle lagen zum überwiegenden Teil in Form von verwachsenen quaderförmigen Tafeln vor (maximale Abmessungen der Tafeln $0,1 \times 0,2 \times 0,4 \text{ mm}^3$).

Tabelle 1. *Kristallographische Daten*

Formel	$\text{Cr}_2\text{H}_2(\text{As}_2\text{O}_7)(\text{As}_4\text{O}_{12})$
Formelgewicht	859.5
Gitterkonstanten	$a = 1317,7$ (7) pm $b = 1124,9$ (6) pm $c = 494,3$ (4) pm
Raumgruppe	$Pmmn$ (Nr. 59)
Formeleinheiten	$Z = 2$
Reflexe	1152
R -Werte	$R = 0,054$, $R_w = 0,058$
F (000)	800
μ (Mo— $K\alpha$)	$144,9 \text{ cm}^{-1}$
d_x	$3,90 \text{ g/cm}^3$

Strukturbestimmung

Ein unter dem Polarisationsmikroskop klar auslöschender Einkristall wurde in eine Kapillare aus *Lindemannglas* eingeschmolzen. Die Einkristallaufnahmen zeigen ein orthorhombisches Kristallsystem, die *Lauegruppe* mmm und die Reflexe $hk0$ für $h + k = 2n + 1$ systematisch ausgelöscht; als mögliche Raumgruppen kommen folglich $Pm2_1n$ ($P2_1mn$) und $Pmmn$ in Betracht. Die erfolgreiche Strukturanalyse legte $Pmmn$ als zutreffend fest. Die Gitterkonstanten (vgl. Tab. 1) wurden durch Ausgleichsrechnung über 18 eindeutig indizierbare *Guinierreflexe* bestimmt (vgl. Tab. 2).

Die Intensitätsmessung erfolgte auf einem lochstreifengesteuerten 2-Kreisdiffraktometer [Stoe (Darmstadt), Stadi-2, ω -Abtastung, Mo $K\alpha$, Graphitmonochromator, $2\theta_{\text{max}} = 72^\circ$]. Es wurde mit einer nach der Intensität des jeweiligen Reflexes abgestuften Scan-Geschwindigkeit und einer individuellen

Scanbreite $\Delta\omega = \Delta\omega_0 + k \frac{\sin\mu}{\tan\theta}$ ($\omega_0 = 1,3^\circ$, $k = 0,7$, $\mu = \text{Äquiklination}$ -

winkel) gemessen. Nach üblicher Datenreduktion umfaßte der Datensatz 1152 symmetrieunabhängige Reflexe $hk0$ — $hk4$ mit $I \geq 1,5 \sigma(I)$.

Der *Pattersonsynthese* entnahm man die Schweratomlagen (Cr, As). Zunächst wurde eine Verfeinerung der Positionen aller Teilchen mit den Atomformfaktoren³ von Ga^{3+} (für As^{5+}) durchgeführt. Eine anschließend berechnete Differenz*fouriersynthese* ließ die Lagen aller Sauerstoffteilchen erkennen und erlaubte über die (Cr, As)—O-Abstände zwischen Chrom und Arsen zu unterscheiden und die zutreffenden Streufaktoren zuzuordnen. Die abschließende Verfeinerung (volle Matrix) aller Teilchen schloß unter Einbeziehung aniso-

Tabelle 2. Daten der Pulveraufnahme von $\text{Cr}_2\text{H}_2(\text{As}_2\text{O}_7)(\text{As}_4\text{O}_{12})$,
T-Quarz $a = b = 491,30$; $c = 540,46$ pm als interner Standard

h k l	d_c	d_o	$I_c \cdot K$	I_o
1 1 0	855,5	—	0,3	—
2 0 0	658,8	657,8	1,3	2
0 2 0	562,4	—	—	—
0 0 1	494,3	—	0,2	—
1 0 1	462,8	—	0,1	—
0 1 1	452,5	—	0,5	—
1 1 1	428,0	—	10,0	—
2 2 0	427,8	427,9	1,1	10
3 1 0	409,1	—	—	—
2 0 1	395,39	394,82	1,4	2
2 1 1	373,02	—	—	—
0 2 1	371,29	—	0,2	—
1 3 0	360,64	360,55	5,6	6
1 2 1	357,37	—	0,2	—
4 0 0	329,42	329,37	3,0	3
3 0 1	328,33	—	—	—
2 2 1	323,46	323,82	1,0	1
3 1 1	315,18	315,09	2,8	3
0 3 1	298,73	—	0,2	—
1 3 1	291,33	—	0,5	—
3 3 0	285,18	285,08	1,2	1
4 2 0	284,25	284,04	0,9	1
3 2 1	283,55	—	0,2	—
0 4 0	281,22	—	—	—
4 0 1	274,12	274,20	1,4	2
2 3 1	272,07	—	—	—
4 1 1	266,33	266,27	0,4	1
2 4 0	258,64	—	—	—
5 1 0	256,59	—	—	—
0 0 2	247,15	—	0,5	—
3 3 1	247,01	—	0,1	—
4 2 1	246,41	246,41	2,0	3
0 4 1	244,43	244,41	3,7	4

tropen Temperaturfaktoren und Freigabe aller Skalierungsfaktoren bei $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} = 0,054$ bzw. $R_w = \frac{\sum \sqrt{w} |F_o|}{\sum \sqrt{w} |F_c|} = 0,058$ ab. Als Wichtungsschema wurde $w = k/[\sigma^2(F_o) + g F_o^2]$ verwendet, die Parameter k und g konvergierten gegen 0,75 bzw. 0,0057. Wegen der starken Korrelation zwischen U_{33} und den Skalierungsfaktoren wurde U_{33} auf $1/2 U_{11} + 1/2 U_{22}$ fixiert. Eine Liste der Strukturparameter wird von den Autoren auf Anfrage zugesandt. Die Rechnungen wurden an der IBM 370/168 der TH Darmstadt zum überwiegenden Teil mit dem SHELX-76 Programmsystem⁴ durchgeführt. Tab. 3 enthält die Orts- und anisotropen Temperaturparameter.

Tabelle 3. Orts- und anisotrope Temperaturparameter [pm²]; Form der anisotropen Temperaturfaktoren:
 $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^*b^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^* + \dots)]$; Symmetriezentrum im Ursprung

<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
Cr	0	0,5	82 (4)	56 (4)	70 (5)	4 (5)	-8 (4)	-2 (4)
As (1)	0,13098 (5)	0,38928 (5)	42 (2)	31 (4)	31 (4)	5 (2)	-7 (2)	-9 (2)
As (2)	0,12771 (7)	0,75	49 (3)	37 (3)	43 (4)	0	-6 (3)	0
O (1)	0,25	0,4083 (7)	88 (20)	189 (23)	139 (13)	-30 (26)	0	0
O (2)	0,0533 (4)	0,3817 (4)	160 (17)	99 (15)	130 (9)	-20 (15)	-86 (17)	34 (14)
O (3)	0,0735 (4)	0,6276 (4)	151 (16)	88 (13)	119 (9)	-16 (16)	-15 (17)	41 (14)
O (4)	0,25	0,75	88 (29)	279 (38)	184 (19)	0	0	0
O (5)	0,1188 (3)	0,4839 (4)	128 (15)	96 (14)	113 (9)	43 (15)	58 (16)	15 (14)
O (6)	0,1373 (5)	0,25	119 (22)	105 (19)	112 (12)	0	-21 (21)	0
O (7)	0,1406 (6)	0,75	185 (28)	260 (31)	222 (17)	0	-39 (28)	0

Beschreibung der Kristallstruktur, Diskussion

Nach den Ergebnissen der Strukturanalyse scheint für das neu dargestellte Chrom(III)-arsenat(V) die Formulierung $\text{Cr}_2\text{H}_2(\text{As}_2\text{O}_7)(\text{As}_4\text{O}_{12})$ angemessen. Es liegen zwei verschiedene Arsenat(V)-Anionen nebeneinander vor, von denen die cyclo-Tetraarsenat-Gruppe hier erstmals beobachtet wird.

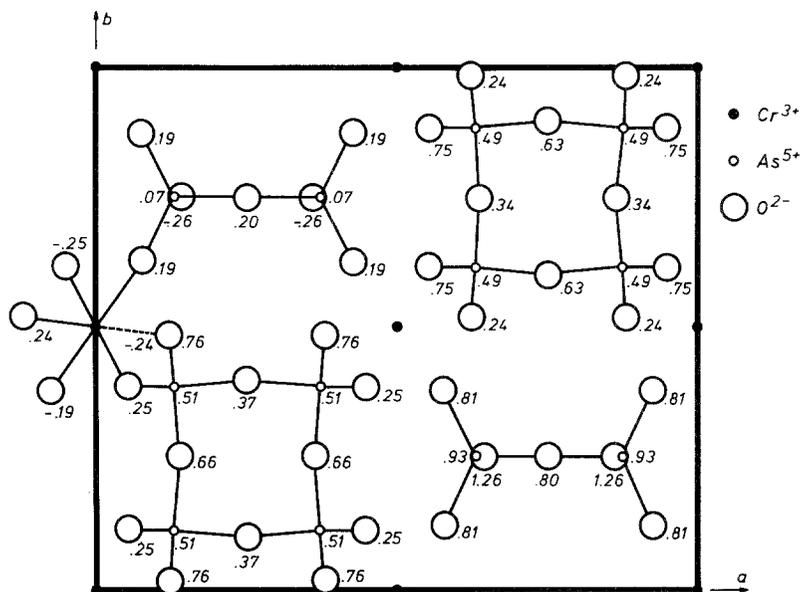


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur von $\text{Cr}_2\text{H}_2(\text{As}_2\text{O}_7)(\text{As}_4\text{O}_{12})$ nach [001]

Arsen weist gegenüber Sauerstoff eine verzerrt tetraedrische Koordination auf. Die Abstände \bar{d} (As—O) liegen mit 168,6 (As₄O₁₂⁴⁻) bzw. 168,1 pm (As₂O₇⁴⁻) in dem für Arsenate(V) zu erwartendem Bereich (vgl. Tab. 4). Die Abstände zu den terminalen O [\bar{d} = 163,7 (As₄O₁₂⁴⁻) und 166,5 pm (As₂O₇⁴⁻)] sind gegenüber denjenigen zu den Brückensauerstoffteilchen [\bar{d} = 173,6 (As₄O₁₂⁴⁻) und 173,0 pm (As₂O₇⁴⁻)] deutlich verkürzt.

Das Diarsenatanion liegt in einer ekliptischen Konformation (Punktgruppe *mm2*) mit einem Winkel As—O—As von 137,4° vor. Durch die Punktsymmetrie des Anions und die Winkel O—As—O sind die Torsionswinkel⁶ O—As...As—O (vgl. Tab. 4) eindeutig bestimmt. Auch das cyclo-Tetraarsenation weist die Punktsymmetrie *mm2* auf,

Tabelle 4. *Interatomare Abstände, Valenzwinkel und Torsionswinkel (Standardabweichungen in Klammern)*

Symmetrieeoperationen:

(i) $x, 3/2 - y, z$	(v) $x, y, -1 + z$
(ii) $1/2 - x, y, z$	(vi) $-x, 1 - y, -z$
(iii) $1/2 - x, 3/2 - y, z$	(vii) $-x, 1 - y, 1 - z$
(iv) $x, 1/2 - y, z$	

Interatomare Abstände (pm)

As(1)—O(2)	162,7 (5)
—O(5)	164,7 (5)
—O(1)	173,3 (4)
—O(6)	173,8 (4)

As(2)—O(3)	166,0 (5)
—O(3 ⁱ)	166,0 (5)
—O(7)	167,5 (11)
—O(4)	173,0 (5)

Cr—O(2 ^{vi})	195,7 (5) [2 ×]
—O(5 ^{v,vii})	197,1 (5) [2 ×]
—O(3 ^{vi})	197,7 (5) [2 ×]

Valenzwinkel (°)

O(1)—As(1)—O(2)	105,0 (3)
O(1)— —O(5)	108,5 (3)
O(1)— —O(6)	104,1 (3)
O(2)— —O(5)	124,0 (3)
O(2)— —O(6)	108,4 (3)
O(5)— —O(6)	105,2 (3)

O(3)—As(2)—O(4)	105,8 (3)
O(3 ⁱ)— —O(4)	
O(3)— —O(7)	113,4 (3)
O(3 ⁱ)— —O(7)	
O(3)— —O(3 ⁱ)	112,1 (3)
O(7)— —O(4)	105,5 (5)

O(3)—Cr—O(2)	90,5 (2)
O(5 ^v)— —O(2)	92,1 (2)
O(5 ^v)— —O(3)	88,1 (2)
As(1)—O(1)—As(1 ⁱⁱ)	129,5 (3)
As(1)—O(6)—As(1 ^{iv})	128,7 (3)
As(2)—O(4)—As(2 ⁱⁱ)	137,4 (3)

Torsionswinkel^a

O(5)—As(1) ... As(1 ^{iv})—O(2 ^{iv})	+ 133,6°
O(1)—As(1) ... As(1 ^{iv})—O(5 ^{iv})	+ 121,6°
O(1)—As(1) ... As(1 ^{iv})—O(2 ^{iv})	— 104,8°
O(5)—As(1) ... As(1 ⁱⁱ)—O(2 ⁱⁱ)	— 143,4°
O(6)—As(1) ... As(1 ⁱⁱ)—O(5 ⁱⁱ)	— 105,0°
O(6)—As(1) ... As(1 ⁱⁱ)—O(2 ⁱⁱ)	+ 111,6°
O(1)—As(1) ... O(6) —As(1 ^{iv})	— 76,8°
O(6)—As(1) ... O(1) —As(1 ⁱⁱ)	— 49,6°
O(7)—As(2) ... As(2 ⁱⁱ)—O(3 ⁱⁱ)	— 113,2°
O(7)—As(2) ... As(2 ⁱⁱ)—O(3 ⁱⁱⁱ)	+ 113,2°
O(3)—As(2) ... As(2 ⁱⁱ)—O(3 ⁱⁱⁱ)	— 133,6°

^a Der Torsionswinkel $W(IJKL)$ ist definiert als der Winkel zwischen JI und KL . Das Vorzeichen von W ist positiv, wenn JI im Uhrzeigersinn zu KL gedreht wird.

d. h. die Anordnung der terminalen O ist wiederum ekliptisch. Die beiden unabhängigen Brückenwinkel As—O—As in $\text{As}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ($129,5^\circ$ und $128,7^\circ$) stimmen gut miteinander überein. Baugruppen dieser Art sind bei Phosphaten bereits länger bekannt⁷, eine vergleichende Betrachtung zwischen cyclo-Tetraphosphaten und -arsenaten erscheint jedoch noch nicht angebracht, da auf Seiten der Arsenate weiteres Beobachtungsmaterial fehlt.

Beide Anionenarten werden durch Cr^{3+} zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft, die in der Projektion auf (001) in Abb. 1 dargestellt ist. Für Cr^{3+} ergibt sich eine nahezu regulär oktaedrische Sauerstoffumgebung (Lagesymmetrie von Chrom ist 1). Die Verbindung der CrO_6 -Polyeder mit der Arsenat(V)-Anionen erfolgt ausschließlich über gemeinsame Ecken.

Die Wasserstofflagen konnten mit röntgenographischen Methoden nicht bestimmt werden. Absorptionen im IR-Spektrum bei $3\,350\text{ cm}^{-1}$ zeigt die Anwesenheit von OH-Gruppen an. Aus kristallchemischen Gründen sind die Protonen am ehesten den terminalen O (7) des As_2O_7 -Anions zuzuordnen, die als einzige nicht an der Verknüpfung der Kationen (Cr und As) beteiligt und nur von einem As^{5+} benachbart sind.

Magnetische Untersuchungen

Die relativ großen Cr—Cr-Abstände ($\geq 494\text{ pm}$) sollten kooperative magnetische Effekte erst bei sehr niedrigen Temperaturen erwarten lassen. Mit dieser Erwartung übereinstimmend zeigen die magnetischen Messungen (*Faraday*-Methode) für den untersuchten Temperaturbereich von 73 bis 293 K Paramagnetismus an. Die magnetische Suszeptibilität folgt dem *Curie-Weiss*-Gesetz; unter Berücksichtigung von $\Theta = -31\text{ K}$ ergibt sich pro Cr^{3+} ein magnetisches Moment von $3,86 \pm 0,01\ \mu_B$, das mit dem „spin-only“-Wert von $3,87\ \mu_B$ übereinstimmt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln.

Literatur

- ¹ *M. Jansen*, *Angew. Chem.* **89**, 326 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed.* **16**, 314 (1977).
- ² *M. Jansen*, *Z. anorg. allg. Chem.* **441**, 5 (1978).
- ³ *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. 1974.
- ⁴ *SHELX* Programmsystem (Version 1976), *G. M. Sheldrick*, Univ. Cambridge, unveröffentlicht.

- ⁵ LAZY-PULVERIX, ein Computerprogramm zur Berechnung von Röntgen- und Neutronenbeugungsintensitäten, *K. Yvon, W. Jeitschko und E. Parthé*, *J. Appl. Cryst.* **10**, 73 (1977).
- ⁶ XANADU, Programm für kristallographische Berechnungen, *P. Roberts und G. M. Sheldrick*, Univ. Cambridge, unveröffentlicht.
- ⁷ *J. K. Fawcett, V. Kocman und S. C. Nyburg*, *Acta Cryst.* **B 30**, 1979 (1974); *A. G. Nord und K. B. Lindberg*, *Acta Chem. Scand.* **A 29**, 1 (1975).