

Die Kristallstruktur von $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$

Franz Pertlik

Institut für Mineralogie und Kristallographie,
Universität Wien, A-1010 Wien, Österreich

(Eingegangen 26. Februar 1979. Angenommen 12. April 1979)

Crystal Structure of $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$

The structure of $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ($a_0 = 7.05$, $b_0 = 9.30$, $c_0 = 4.89$ Å; $\beta = 101.3^\circ$; space group $C2/m-C_{2h}^3$; $Z = 2$) has been solved from 465 independent X-ray intensities collected on a *Weissenberg*-type diffractometer up to an *R*-factor of 2.4% for all intensities. The structure of $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$ represents a further Thortveitite structure type.

(*Keywords: Arsenate, $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$ crystal structure; $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$, crystal structure*)

Einleitung

Die Verbindung $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$ stellt einen Vertreter des Strukturtyps „Thortveitit“ dar. Dieser Strukturtyp wurde erstmals von *Zachariasen*¹ am $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Thortveitit, bestimmt, und von *Cruickshank* et al.² sowie *Smolin* et al.³ verfeinert. Eine Zusammenstellung von Verbindungen, die in diesem Typ kristallisieren, findet sich bei *Calvo* und *Neelakantan*⁴. Das erste bekannt gewordene Arsenat dieses Strukturtyps stellt $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ^{4,5} dar. $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ist nach Wissen des Verfassers das zweite Erdalkaliarsenat dieses Strukturtyps. Auf die Isotypie der beschriebenen Verbindung mit $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ wies vorerst die gleiche Raumgruppe sowie große Ähnlichkeit der Gitterkonstanten und des Röntgenpulverdiagramms hin. Durch die Strukturbestimmung konnte diese Vermutung bestätigt werden.

Verfeinerung der Kristallstruktur

In Tab. 1 sind die Kristalldaten von $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$ zusammengestellt. Zur Verfeinerung der Gitterkonstanten wurden 18 innerste Linien einer Pulveraufnahme ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) bis $d = 1,641$ Å vermessen [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Standard⁶]

Tabelle 1. *Kristalldaten von Ca₂As₂O₇*

$a = 7,049 (3) \text{ \AA}$	$b = 9,297 (7) \text{ \AA}$	$c = 4,885 (9) \text{ \AA}$
$\beta = 101,27 (6)^\circ$	$V = 313,96 \text{ \AA}^3$	$Z = 2$
Dichte: $\rho_{\text{exp.}} = 3,603 \text{ g cm}^{-3}$		
$\rho_{\text{ber.}} = 3,595 \text{ g cm}^{-3}$		
Raumgruppe: $C2/m - C_{2h}^3$		
Linearer Absorptionskoeffizient: $\mu (\text{MoK}\alpha) = 127,05 \text{ cm}^{-1}$		

Tabelle 2. *Ortsparameter für Ca₂As₂O₇. Standardabweichungen in Klammern*

Atom	Punktlage	x	y	z	B_{equ}
Ca	4 (h)	0,0	0,30642 (11)	0,5	0,70
As	4 (i)	0,22320 (7)	0,0	0,91136 (10)	0,51
O (1)	2 (a)	0,0	0,0	0,0	6,05
O (2)	4 (i)	0,3775 (6)	0,0	0,2156 (8)	0,85
O (3)	8 (j)	0,2320 (4)	0,1485 (3)	0,7262 (7)	1,12

$$B_{\text{equ}} = (B_{11} + B_{22} + B_{33})/3$$

Anisotrope Temperaturparameter

$$\text{TF} = \exp[-1/4 (B_{11} a^* h^2 + \dots + 2 B_{12} a^* b^* h k + \dots)]$$

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Ca	0,68 (3)	0,60 (4)	0,80 (3)	0,0	0,11 (3)	0,0
As	0,41 (2)	0,69 (2)	0,45 (2)	0,0	0,12 (1)	0,0
O (1)	0,97 (29)	12,78 (1, 12)	4,92 (52)	0,0	1,83 (32)	0,0
O (2)	1,18 (14)	0,79 (14)	0,44 (12)	0,0	-0,19 (10)	0,0
O (3)	1,45 (10)	0,86 (10)	1,03 (10)	0,33 (9)	0,21 (8)	0,29 (8)

und die Werte für diese Konstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Zur Datensammlung für die Strukturbestimmung wurde ein Kristall mit gut ausgebildeten Flächen ($0,17 \times 0,20 \times 0,05 \text{ mm}$) verwendet. Die Messung der integralen Intensitäten erfolgte auf einem Zweikreisdiffraktometer (ω -scan, Mo-Strahlung, Graphitmonochromator) um die Zone [010] bis $\sin \delta/\lambda = 0,7 \text{ \AA}^{-1}$. Nach dieser Aufnahmemethode waren in diesem Bereich 465 unabhängige Röntgenintensitäten meßbar, lediglich die OkO-Reflexe waren nicht registrierbar. Sämtliche gemessenen Intensitäten wurden für Lorentz- und Polarisationseffekte korrigiert sowie einer Absorptionskorrektur, entsprechend der geometrischen Gestalt des Kristalls, unterworfen.

Ausgehend von den Ortsparametern für die isotype Verbindung $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7^{4,5}$ wurde die Struktur in mehreren Verfeinerungszyklen nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix, Einheitswichtung) unter Ein-

beziehung sämtlicher 465 Reflexe verfeinert (20 Reflexe mit $F_0 < 4\sigma_{F_0}$ wurden mit zur Verfeinerung herangezogen). Es wurden für alle Atome anisotrope Temperaturparameter zugelassen und weiters eine Korrektur für die sekundäre Extinktion⁷ in die Verfeinerung einbezogen. Der Extinktionsparameter ergab sich zu $r^* = 2,21 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$; die stärkste Extinktionskorrektur für ein F_c war ein Faktor 0,88. Der Ausdruck $[\sum \omega_i \cdot (|F_0| - |F_c|)^2 / (n - m)^{1/2}]$ nimmt den Wert 2,080 an (n = Anzahl der berücksichtigten Reflexe = 465, m = Anzahl der Variablen = 32). Die Streukurven für Ca^{2+} , As^0 und O^{1-} sowie die Dispersions-therme f' und f'' für alle Atome wurden⁸ entnommen.

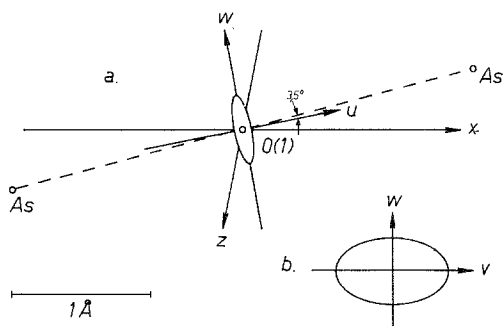


Abb. 1. Graphische Darstellung des rechnerisch ermittelten dreiaxigen Ellipsoids der anisotropen Schingung des Atoms O (1) mit den Hauptachsen u , v und w in der Struktur von $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$ [O (1)-Punktsymmetrie: $2/m$]. *a* Projektion des Ellipsoids auf (010). Die Schwerpunkte der As-Atome und des Atoms O (1) liegen in [010] auf gleicher Höhe ($y = 0$). x und z : Richtungen des kristallographischen Achsenkreuzes. *b* Projektion des Ellipsoids auf die Hauptachsenebene v und w , wobei v symmetriebedingt mit der y -Achse zusammenfällt

Für alle 465 Reflexe wurde ein konventioneller R -Wert von 0,024 erzielt. Die Ortsparameter und anisotropen Temperaturparameter sind in Tab. 2 angegeben. Eine Liste mit dem Vergleich von F_0 und F_c kann auf Anforderung vom Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien erhalten werden.

Zu bemerken ist, daß sämtliche Verfeinerungszyklen in der Raumgruppe $C2/m-C_{2h}^3$ durchgeführt wurden. Verfeinerungsansätze in den auf Grund der gefundenen Auslöschungsregel möglichen Raumgruppen $C2-C_2^3$ bzw. $Cm-C_s^2$ ergaben keine signifikante Änderung der Ortsparameter bzw. der Temperaturparameter. Die abnorm großen Werte für B_{22} und B_{33} des Atoms O (1) ließen sich auch bei Erniedrigung der Symmetrie nicht kompensieren. Somit kann angenommen werden, daß innerhalb der Genauigkeit der vorliegenden Arbeit die Raumgruppe $C2/m-C_{2h}^3$ als richtig anzusehen ist, zumal auch an lange belichteten *Weissenberg*-Filmaufnahmen (bis 24 h) keine Verdopplung der Gitterkonstanten bzw. eine Symmetrieänderung zu bemerken war.

Diskussion

Die wichtigsten interatomaren Abstände und Bindungswinkel sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Das Ca-Atom wird in der Verbindung $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$ von sechs Sauerstoffen in Form eines verzerrten Oktaeders umgeben, wobei der

Tabelle 3. *Interatomare Abstände (Å) und Bindungswinkel (°) und deren Abweichungen (in Klammern), errechnet aus den Standardabweichungen der Atomkoordinaten.* Für Abstände und Winkel, an denen das Atom O (1) beteiligt ist, sind die Abweichungen nicht angegeben (vgl. Diskussion der Kristallstruktur)

Ca—O (2) = 2,334 (3) (2 ×)	As—O (1) = 1,712 (-) (1 ×)
Ca—O (3) = 2,312 (3) (2 ×)	As—O (2) = 1,661 (4) (1 ×)
Ca—O (3) = 2,401 (3) (2 ×)	As—O (3) = 1,659 (3) (2 ×)
O (2)—Ca—O (2) = 79,1 (1) (1 ×)	O (1)—As—O (2) = 104,3 (-) (1 ×)
—O (3) = 156,8 (3) (2 ×)	—O (3) = 105,8 (-) (2 ×)
= 84,6 (1) (2 ×)	O (2)—As—O (3) = 113,6 (1) (2 ×)
= 93,5 (1) (2 ×)	O (3)—As—O (3) = 112,7 (2) (1 ×)
= 79,9 (1) (2 ×)	
O (3)—Ca—O (3) = 115,9 (1) (2 ×)	O (1)—As—O (1) = 180,0 (-)
= 101,1 (1) (1 ×)	
= 159,9 (1) (1 ×)	
= 77,5 (1) (2 ×)	
O (2)—O (2) = 2,971 (5) (1 ×) ^a	O (1)—O (2) = 2,663 (-) (1 ×)
—O (3) = 4,550 (5) (2 ×)	—O (3) = 2,688 (-) (2 ×)
—O (3) = 3,190 (5) (2 ×)	O (2)—O (3) = 2,778 (4) (2 ×)
—O (3) = 3,043 (5) (2 ×)	O (3)—O (3) = 2,762 (4) (1 ×)
—O (3) = 3,382 (3) (2 ×)	
O (3)—O (3) = 3,998 (5) (2 ×)	
—O (3) = 2,954 (4) (2 ×) ^a	
—O (3) = 4,736 (5) (1 ×)	
—O (3) = 3,571 (5) (1 ×)	

Sämtliche interpolyedrische O—O-Abstände sind > 3,0 Å.

^a Gemeinsame Kante zweier Kalziumoktaeder.

Mittelwert der Ca—O-Abstände mit 2,35 Å den Werten entspricht, die für $[\text{CaO}_6]$ -Oktaeder empirisch bestimmt wurden⁹. Parallel (001) werden diese Ca-Oktaeder je über drei gemeinsame Kanten zu Schichten verknüpft, die in weiterer Folge mit den $[\text{As}_2\text{O}_7]$ -Gruppen einen dreidimensionalen Verband bilden.

Drei As—O-Abstände im $[\text{AsO}_4]$ -Tetraeder sind innerhalb einer Standardabweichung gleich groß (As—O = 1,66 Å); diese O-Atome

sind jeweils nur an ein Arsen gebunden. Der vierte As—O-Abstand zum Brückensauerstoff O (1) der über Ecken verknüpften $[\text{AsO}_4]$ -Tetraeder ist mit 1,71 Å hingegen signifikant länger. Diese Unterschiede in den As—O-Bindungslängen sind vergleichbar mit den Ergebnissen aus den Strukturbestimmungen von $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7^4$ und $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7^{10}$. Zusätzlich zeigt das Atom O (1) eine starke anisotrope Schwingung in jener Ebene, die normal auf die Verbindungslinie der zwei As-Atome steht. Ähnliches kennt man auch von $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, wo für den Brückensauerstoff des $[\text{As}_2\text{O}_7]$ -Doppeltetraeders ebenfalls eine etwa gleich große und gleich gerichtete anisotrope Schwingung gefunden wurde. Bei Berücksichtigung der Anisotropie des Atoms O (1) mit der Punktsymmetrie $2/m$ ergibt sich eine deutliche weitere Vergrößerung des Abstandes As—O (1). Eine zahlenmäßige Angabe für diese Vergrößerung erscheint jedoch ebenso wie eine Angabe der Standardabweichung bezüglich Abstände und Winkel dieses Atoms problematisch. Der As—O-Abstand zum Brückensauerstoff in $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$ beträgt 1,78 Å bei nur geringer anisotroper Schwingung dieses O-Atoms, der As—O—As-Winkel $123,5^\circ$. In der Verbindung $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$ können vergleichbare Werte trotz der Anisotropie sicher nicht erreicht werden. Die Tendenz

Tabelle 4. Röntgen-Pulverdiagramm-Daten für $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$. Die an Hand der Kristallstruktur berechneten Intensitätswerte sind auf die stärkste Linie ($I = 100$) bezogen. Relative Intensitäten und d -Werte von beobachteten Beugungslinien entsprechen sehr gut den angeführten berechneten Werten. Atomformfaktoren nach Moore¹²

d	I	h	k	l	d	I	h	k	l
5,55	< 1	1	1	0	2,24	4	3	1	0
4,79	7	0	0	1	2,19	8	3	1	1
4,65	32	0	2	0	2,18	< 1	2	0	2
3,95	3	1	1	1	2,13	< 1	0	2	2
3,46	12	2	0	0	2,09	10	0	4	1
3,37	53	1	1	—1	2,08	8	1	1	—2
3,34	100	0	2	1	1,97	15	2	2	2
3,11	55	2	0	1	1,93	2	2	4	0
2,83	10	1	3	0	1,90	< 1	1	3	2
2,77	35	2	2	0	1,89	7	3	1	—1
2,58	15	2	2	1/2 0 —1	1,86	10	2	4	1
2,53	1	1	3	1	1,85	< 1	3	3	0
2,40	2	0	0	2	1,82	3	3	3	1/3 1 2
2,35	1	1	3	—1	1,81	3	2	0	—2
2,34	7	1	1	2	1,80	1	1	5	0
2,32	9	0	4	0	1,76	19	1	3	—2
2,25	< 1	2	2	—1					

Darüber hinaus treten keine weiteren Linien mit einer Intensität $I > 10$ auf.

zur Vergrößerung des As—O-Abstandes bei gleichzeitiger Verkleinerung des As—O—As-Winkels scheint jedoch außer Frage zu stehen. In Abb. 1 ist die rechnerisch ermittelte Anisotropie des Atoms O (1) graphisch dargestellt.

Synthese und Röntgenpulverdiagramm

Beim Versetzen einer etwa 0,5 molaren wäßrigen Lösung von Natriumarsenat mit einer Lösung von Kalziumacetat fällt ein weißer, voluminöser, röntgenamorpher Niederschlag mit der ungefähren Zusammensetzung $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ und wechselndem Wassergehalt aus. Wird eine wäßrige Aufschlämzung dieses Niederschlages in einer Reaktionsbombe („Teflonbombe“) höheren Temperaturen ausgesetzt (Reaktionszeit 48 h, Sättigungsdampfdruck der Komponenten), erhält man im Temperaturbereich von 100 bis etwa 200 °C die kristalline Verbindung $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$. Im Temperaturbereich 200 bis 250 °C erhält man rhomboedrische Kristalle von $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2^{11}$ ($a_0 = 10,78$, $c_0 = 37,95$ Å).

Da das angegebene Pulverdiagramm für $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7^{11}$ mit dem beobachteten Pulverdiagramm der hier beschriebenen Verbindung nicht übereinstimmt, wird in Tab. 4 ein Diagramm, berechnet an Hand der Strukturparameter, wiedergegeben. Dabei ist zu bemerken, daß die Übereinstimmung des berechneten und des beobachteten Diagramms gut ist.

Eine chemische Analyse der synthetisierten Kristalle belegte des weiteren sehr gut die chemische Formel $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

Dank

Für die Hilfe beim Maschinenrechnen und für Rechenprogramme dankt der Autor Frl. Dr. H. Effenberger, Herrn Dr. R. Fischer und Herrn H. Nowotny, für die Hilfe bei der chemischen Analyse Herrn F. Kluger. Die Berechnungen wurden mit adaptierten Programmen von G. Sheldrick durchgeführt. Rechenmöglichkeiten wurden vom „Interuniversitären Rechenzentrum Wien“ zur Verfügung gestellt, die Synthesen von der Hochschuljubiläumstiftung der Stadt Wien gefördert.

Literatur

- ¹ W. H. Zachariassen, Z. Kristallogr. **73**, 1 (1930).
- ² D. W. J. Cruickshank, H. Lynton und G. A. Barclay, Acta Cryst. **15**, 491 (1962).
- ³ Y. I. Smolin, Y. F. Shepelev und A. P. Titov, Sov. Phys. Cryst. **17**, 749 (1972).
- ⁴ C. Calvo und K. Neelakantan, Canad. J. Chem. **48**, 890 (1970).
- ⁵ K. Lukaszewicz, Bull. Acad. Polon. Sci. **11**, 361 (1963).
- ⁶ H. E. Swanson, N. T. Gilfrich und G. M. Ugrinic, Standard X-ray diffraction powder patterns. Nat. Bureau of Standards, Circular 539, Vol. V. Washington: U.S. Government Printing Office. 1955.
- ⁷ W. H. Zachariassen, Acta Cryst. **23**, 558 (1967).
- ⁸ International Tables for X-ray Crystallography. Vol. IV. Revised and Supplementary Tables (J. A. Ibers und W. C. Hamilton, Hrsg.). Birmingham: Kynoch Press. 1974.

- ⁹ *T. Hahn* und *W. Eysel*, Calcium. Crystal chemistry. In: Handbook of Geochemistry II (*K. H. Wedepohl*, Hrsg.). Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1970.
- ¹⁰ *K. Y. Leung* und *C. Calvo*, *Canad. J. Chem.* **51**, 2082 (1973).
- ¹¹ *R. Pierrot*, *Bull. Soc. franç. Min. Krist.* **87**, 169 (1964).
- ¹² *F. H. Moore*, *Acta Cryst.* **16**, 1169 (1963).