

[Cl₃Cu(I)—As(III)O₃]: Ein kristallchemisch neues Bauelement in der Struktur des Pb₆Cu(AsO₃)₂Cl₇

Franz Pertlik

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

(Eingegangen 5. August 1985. Angenommen 8. September 1985)

[Cl₃Cu(I)—As(III)O₃]: *A Novel Structural Element in Crystal Chemistry within the
Structure of Pb₆Cu(AsO₃)₂Cl₇*

The synthetic compound Pb₆Cu(AsO₃)₂Cl₇ crystallizes in space group R $\bar{3}$ with $a_0 = 9.8614(4)$, $c_0 = 17.089(2)$ Å, $Z = 3$. The crystal structure, determined by single crystal X-ray work, is a typical layer structure. Complex Pb₆(AsO₃)₂Cl₆ layers are combined via monovalent Cu and Cl atoms. A novel element within the structure is a [Cl₃Cu(I)—As(III)O₃] group with the interatomic distances (Å): Cu—Cl = 2.44 (3 ×), As—O = 1.76 (3 ×), Cu—As = 2.34 (1 ×).

[*Keywords: Crystal structure; Arsenite; Cl₃Cu(I)—As(III)O₃ complex; Pb₆Cu(AsO₃)₂Cl₇ structure*]

Einleitung

Im Rahmen von Untersuchungen zur Stereochemie des Arsens in Arsen(III)-Sauerstoffverbindungen¹ wurde die bisher unbekannt Phase Pb₆Cu(AsO₃)₂Cl₇ synthetisiert und strukturchemisch untersucht.

Experimentelles und Ergebnisse

Kristalle von Pb₆Cu(AsO₃)₂Cl₇ wurden wie folgt synthetisiert: Etwa 1 g eines äquimolaren Gemenges von gepulvertem Pb(CH₃COO)₂ · 3 H₂O, Cu(CH₃COO)₂ · H₂O, PbCl₂ und As₂O₃ wurden in einen mit Teflon ausgekleideten Autklaven gegeben, das Reaktionsgefäß (~ 6 cm³) mit Wasser zu 80 Vol% gefüllt und über 4 Tage auf 220 (5) °C erhitzt. Nach einer Abkühlzeit von etwa 12 Stunden hatten sich neben der hier beschriebenen Verbindung lediglich Kristalle von PbCl₂ gebildet. Letztere wurden durch mehrmaliges Erhitzen mit Wasser und sofortigem Dekantieren aus dem Reaktionsgemisch herausgelöst.

Die Kristalle von Pb₆Cu(AsO₃)₂Cl₇ sind farblos, transparent und in Wasser praktisch unlöslich. An den normal [00.1] extrem dünnförmigen Kristallen sind

Tabelle 1. Ortskoordinaten und anisotrope Temperaturparameter für $\text{Pb}_6\text{Cu}(\text{AsO}_3)_2\text{Cl}_7$. Raumgruppe $R\bar{3}-C_{3i}^2$ (Nr. 148). Die Besetzung beträgt für das Atom Cu 0.5 und für alle restlichen Atome 1.0.

$$ATF = \exp \left[-2\pi^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i^* a_j^* h_i h_j \right]$$

Atom	Punktlage	x/a	y/b	z/c
Pb	18 f	0.6535 (1)	0.5944 (1)	0.2280 (1)
As	6 c	0	0	0.2352 (2)
Cu	6 c	1/3	2/3	0.0390 (5)
Cl1	3 a	0	0	0
Cl2	18 f	0.2936 (5)	0.4123 (5)	0.2543 (3)
O	18 f	0.5076 (12)	0.7141 (13)	0.8520 (7)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pb	0.0165 (3)	0.0187 (3)	0.0214 (3)	0.0062 (2)	0.0005 (2)	0.0050 (2)
As	0.010 (1)	= U_{11}	0.021 (1)	= $1/2 U_{11}$	0	0
Cu	0.030 (2)	= U_{11}	0.021 (3)	= $1/2 U_{11}$	0	0
Cl1	0.027 (3)	= U_{11}	0.014 (4)	= $1/2 U_{11}$	0	0
Cl2	0.019 (2)	0.042 (2)	0.021 (2)	0.009 (2)	-0.001 (2)	-0.011 (2)
O	0.015 (4)	0.030 (6)	0.017 (6)	0.015 (4)	0.000 (4)	0.005 (5)

nur die Flächenformen $\{00.1\}$ und $\{10.0\}$ erkennbar ausgebildet. Zur Bestimmung des Molverhältnisses der Elemente Pb, Cu und As wurden EMS-Analysen durchgeführt. In Verbindung mit der Strukturanalyse wurde letztlich die chemische Formel aufgestellt.

Die Röntgen-Einkristalluntersuchungen erfolgten an einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer. Sämtliche Berechnungen wurden mit dem Programmsystem STRUCSY (firmeneigen: Stoe & Cie, Darmstadt) durchgeführt. $\text{Pb}_6\text{Cu}(\text{AsO}_3)_2\text{Cl}_7$ kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}-C_{3i}^2$, die Gitterkonstanten sind: $a = 9.8614 (4) \text{ \AA}$, $c = 17.089 (2) \text{ \AA}$, $Z = 3$. Zur Strukturanalyse wurden von 933 gemessenen unabhängigen Röntgenintensitäten 762 mit $I \geq 3\sigma_I$ herangezogen ($\sin \theta/\lambda \leq 0.7 \text{ \AA}^{-1}$). Es wurden Korrekturen für die Lorentz- und Polarisationsseffekte in der üblichen Weise, sowie für die Absorption [$\mu(\text{MoK}\alpha) = 559 \text{ cm}^{-1}$], entsprechend der Kristallgestalt, durchgeführt. Die Streukurven sowie Δf und $\Delta f''$ für neutrale Atome wurden den International Tables for X-ray Crystallography² entnommen. Die Bestimmung der Ortsparameter der Kationen erfolgte mit direkten Methoden, die restlichen Atome konnten in nachfolgenden Fouriersumationen lokalisiert werden. Die Verfeinerung der Ortskoordinaten sowie der anisotropen Temperaturparameter aller Atome (Methode der kleinsten Quadrate, volle Matrix, 37 Variable) ergab unter Berücksichtigung der isotropen sekundären Extinktion³ $R = 0.050$ bzw. $R_w = 0.041$ ($w = 1/[\sigma(F_o)]^2$).

In Tabelle 1 sind als Ergebnis die Strukturparameter angeführt. Zu bemerken ist, daß die Position des Atoms Cu nur zu 50% besetzt ist. Daß die Besetzung dieser Position statistisch erfolgt, wird aus folgendem

angenommen: Anhand von Röntgen-Einkristallaufnahmen (Filmmethode) konnte weder eine Symmetrierniedrigung noch eine Vervielfachung der Gitterkonstanten beobachtet werden. Bezüglich der anisotropen Schwingung der Atome Cu und Cl2 sei auf die Diskussion verwiesen.

Diskussion

In Tabelle 2 sind einige wichtige interatomare Abstände in der Struktur des Pb₆Cu(AsO₃)₂Cl₇ zusammengefaßt. Daraus ist zu ersehen, daß das Atom Pb von drei O-Atomen, drei Cl2-Atomen und einem Cl1-Atom umgeben ist; in dieser unregelmäßigen [7]-Koordination liegen die Pb—O-Abstände im Bereich von 2.34 bis 2.97 Å und die Pb—Cl-Abstände im Bereich von 2.83 bis 3.23 Å. Sowohl [7]-Koordination als

Tabelle 2. Einige wichtige interatomare Abstände (Å) in Pb₆Cu(AsO₃)₂Cl₇; in den Kation-Koordinationspolyedern sind sämtliche Abstände bis 3.4 Å angeführt

Pb—O	2.34(1)	As—O	1.76(1) 3 ×
Pb—O'	2.39(1)	As—Cu	2.34(1)
Pb—O''	2.97(1)		
Pb—Cl1	3.197(4)	Cu—Cl2	2.44(1) 3 ×
Pb—Cl2	2.828(4)	Cu—As	2.34(1)
Pb—Cl2'	3.106(4)		
Pb—Cl2''	3.235(5)		

auch die Bindungslängen zu den nächsten Nachbarn entsprechen gut der kristallchemischen Erfahrung⁴. Das Koordinationspolyeder des Atoms As wird durch drei O-Atome [As—O = 1.76(1) Å] und zusätzlich statistisch für jedes zweite As-Atom durch ein Cu-Atom [As—Cu = 2.34(1) Å] gebildet. Diese Umgebung kann als trigonale Pyramide bzw. als leicht verzerrtes Tetraeder beschrieben werden, wobei die Winkel O—As—O = 98.5(7)° (3 ×) und Cu—As—O = 118.9(8)° (3 ×) betragen. Vice versa wird das Atom Cu von diesem As-Atom und zusätzlich von drei Atomen Cl2 [Cu—Cl2 = 2.44(1) Å] umgeben. Auch dieses Koordinationspolyeder kann als Tetraeder beschrieben werden, wobei die Winkel Cl2—Cu—Cl2 = 112.5(2)° (3 ×) und die Winkel As—Cu—Cl2 = 106.3(2)° (3 ×) betragen. Die Durchdringung der beiden Tetraeder über das As- bzw. das Cu-Atom ergibt das neuartige trigonale Bauelement [Cl₃Cu(I)—As(III)O₃].

Der in der hier beschriebenen Verbindung bestimmte [Cl₃Cu(I)—As(III)O₃]-Komplex ist nach Wissen des Verfassers bis heute nicht beschrieben worden. Da die Kristalle farblos sind, kann der

Bindung Cu—As [2.34(1) Å] sicherlich nur kovalenter Charakter zugeschrieben werden. In der Struktur des Minerals Dixenit⁵, $\text{CuMn}_{14}\text{Fe}(\text{OH})_6(\text{AsO}_3)_5(\text{SiO}_4)_2(\text{AsO}_4)$, werden zwei kristallographisch verschiedene Cu-Positionen (Besetzung $\sim 65\%$ und $\sim 20\%$) beschrieben, die jeweils tetraedrisch von vier AsO_3 -Gruppen umgeben sind. Die Cu—As-Abstände liegen dabei zwischen 2.336(3) und 2.510(10) Å. Da die Kristalle des Dixenits schwarz und metallisch glänzend sind, sprechen die

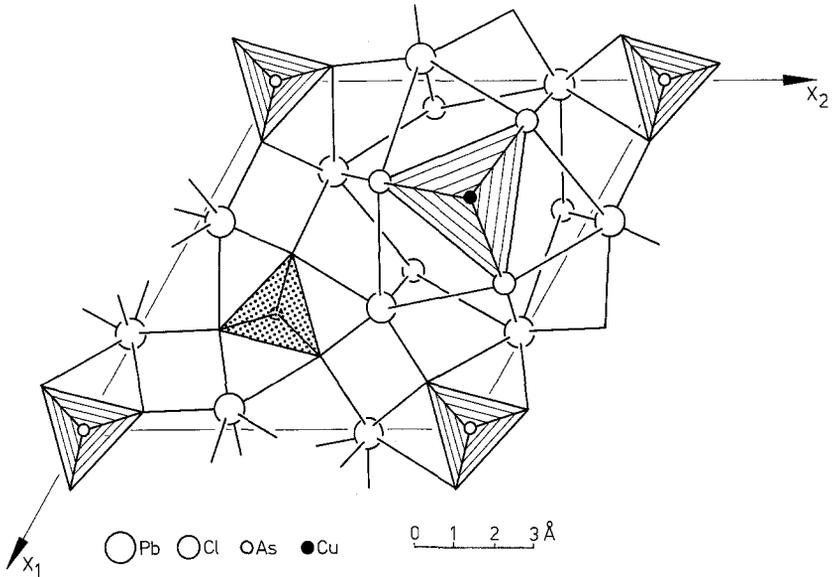


Abb. 1. Projektion einer $\text{Pb}_6(\text{AsO}_3)_2\text{Cl}_6$ -Schicht (von $z/c \sim 0.0$ bis $z/c \sim 0.30$) in einer Mischtechnik auf (00.1) (zusätzlich sind die auf der dreizähligen Achse liegenden Cu-Atome eingezeichnet, zur besseren Übersicht aber nicht die Cl1-Atome)

Autoren⁵ von metallischen $[\text{As}_4\text{—Cu}]$ -Komplexen in einer „oxidischen Matrix“. Auch in der Struktur des Minerals Magnussonit⁶, $\text{Mn}_{18}[\text{As}_6\text{MnO}_{18}]_2\text{Cl}_2$, finden sich ähnliche Komplexe. Hier werden jedoch die Koordinationsfiguren der As-Atome in den AsO_3 -Gruppen durch einwertige Mn-Atome mit statistischer Besetzung und As—Mn-Abständen im Bereich von 2.38 Å bis 2.90 Å zu Tetraedern ergänzt.

In der hier vorgestellten Verbindung wird das O-Atom von drei Pb-Atomen und einem As-Atom, das Atom Cl2 ebenfalls von drei Pb-Atomen und statistisch jedes dritte Cl2-Atom zusätzlich von einem Cu-Atom verzerrt tetraedrisch umgeben. Das Atom Cl1 weist eine leicht verzerrte oktaedrische [6]-Koordination gegen Pb-Atome auf.

In Abb. 1 ist die Struktur des $\text{Pb}_6\text{Cu}(\text{AsO}_3)_2\text{Cl}_7$ in einer Projektion

parallel [00.1] dargestellt. Wie daraus zu ersehen, werden die Pb₆(AsO₃)₂Cl₆-Schichten durch die Atome Cu und Cl 1 parallel [00.1] verknüpft. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Position des Atoms Cl 1 nicht eingezeichnet.

Wie bereits oben bemerkt, ist im Pb₆Cu(AsO₃)₂Cl₇ die Position des Cu-Atoms nur zu 50% besetzt. Diese Unterbesetzung bewirkt anscheinend auch eine stärkere thermische Schwingung der Cu-Atome und der koordinierenden Atome Cl 2 (vgl. Tabelle 1). Die geringen Unterschiede in den Längen der Hauptachsen dieser Schwingungsellipsoide zeigen jedoch, daß diese Schwingungen weitgehend isotropen Charakter besitzen.

Dank

Die Synthesen wurden von der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien finanziell unterstützt.

Literatur

- ¹ *Pertlik F.*, Monatsh. Chem. **110**, 387 (1979).
- ² International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV. Birmingham: The Kynoch Press. 1974.
- ³ *Zachariasen W. H.*, Acta Cryst. **23**, 558 (1967).
- ⁴ *Sahl K.*, Handbook of Geochemistry II-5, 82/A. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1970.
- ⁵ *Araki T., Moore P. B.*, Amer. Min. **66**, 1263 (1981).
- ⁶ *Moore P. B., Araki T.*, Amer. Min. **64**, 390 (1979).