

## **[Cl<sub>3</sub>Cu(I)—As(III)O<sub>3</sub>]: Ein kristallchemisch neues Bauelement in der Struktur des Pb<sub>6</sub>Cu(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>**

**Franz Pertlik**

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

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

[Cl<sub>3</sub>Cu(I)—As(III)O<sub>3</sub>]: *A Novel Structural Element in Crystal Chemistry within the  
Structure of Pb<sub>6</sub>Cu(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>*

The synthetic compound Pb<sub>6</sub>Cu(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> 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 Pb<sub>6</sub>(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> layers are combined via monovalent Cu and Cl atoms. A novel element within the structure is a [Cl<sub>3</sub>Cu(I)—As(III)O<sub>3</sub>] 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; Cl<sub>3</sub>Cu(I)—As(III)O<sub>3</sub> complex; Pb<sub>6</sub>Cu(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> structure*]

### **Einleitung**

Im Rahmen von Untersuchungen zur Stereochemie des Arsens in Arsen(III)-Sauerstoffverbindungen<sup>1</sup> wurde die bisher unbekannte Phase Pb<sub>6</sub>Cu(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> synthetisiert und strukturchemisch untersucht.

### **Experimentelles und Ergebnisse**

Kristalle von Pb<sub>6</sub>Cu(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> wurden wie folgt synthetisiert: Etwa 1 g eines äquimolaren Gemenges von gepulvertem Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 3 H<sub>2</sub>O, Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, PbCl<sub>2</sub> und As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden in einen mit Teflon ausgekleideten Autklaven gegeben, das Reaktionsgefäß (~ 6 cm<sup>3</sup>) 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 PbCl<sub>2</sub> gebildet. Letztere wurden durch mehrmaliges Erhitzen mit Wasser und sofortigem Dekantieren aus dem Reaktionsgemisch herausgelöst.

Die Kristalle von Pb<sub>6</sub>Cu(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> 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  $\Delta f$  und  $\Delta f''$  für neutrale Atome wurden den International Tables for X-ray Crystallography<sup>2</sup> entnommen. Die Bestimmung der Ortsparameter der Kationen erfolgte mit direkten Methoden, die restlichen Atome konnten in nachfolgenden *Fouriersummen* 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 Extinktion<sup>3</sup>  $R = 0.050$  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 Pb<sub>6</sub>Cu(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> 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 Pb<sub>6</sub>Cu(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>; 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 Erfahrung<sup>4</sup>. 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 [Cl<sub>3</sub>Cu(I)—As(III)O<sub>3</sub>].

Der in der hier beschriebenen Verbindung bestimmte [Cl<sub>3</sub>Cu(I)—As(III)O<sub>3</sub>]-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 Dixenit<sup>5</sup>,  $\text{CuMn}_{14}\text{Fe}(\text{OH})_6(\text{AsO}_3)_5(\text{SiO}_4)_2(\text{AsO}_4)$ , werden zwei kristallographisch verschiedene Cu-Positionen (Besetzung  $\sim 65\%$  und  $\sim 20\%$ ) beschrieben, die jeweils tetraedrisch von vier  $\text{AsO}_3$ -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

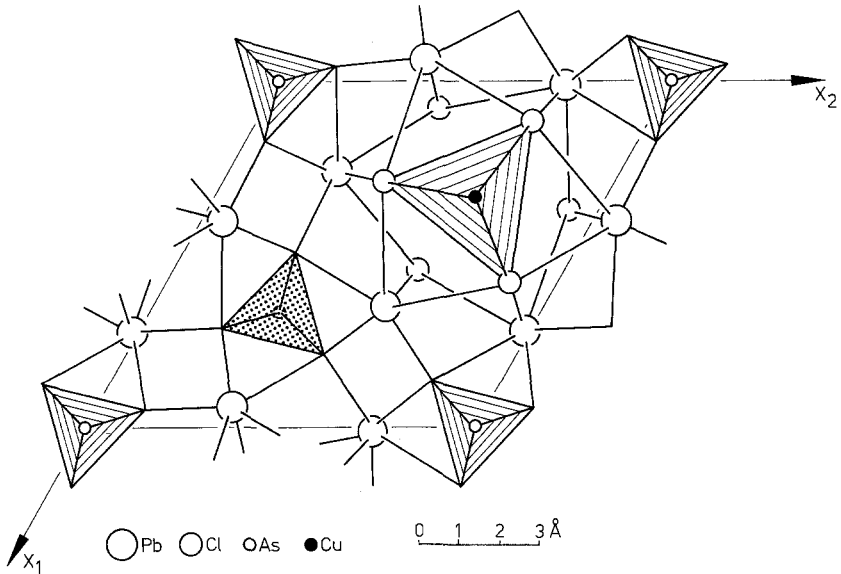


Abb. 1. Projektion einer  $\text{Pb}_6(\text{AsO}_3)_2\text{Cl}_6$ -Schicht (von  $z/c \sim 0.0$  bis  $z/c \sim 0.30$ ) in einer Mischtechnik auf (00.1) (zusätzlich sind die auf der dreizähligen Achse liegenden Cu-Atome eingezeichnet, zur besseren Übersicht aber nicht die Cl1-Atome)

Autoren<sup>5</sup> von metallischen  $[\text{As}_4\text{—Cu}]$ -Komplexen in einer „oxidischen Matrix“. Auch in der Struktur des Minerals Magnussonit<sup>6</sup>,  $\text{Mn}_{18}[\text{As}_6\text{MnO}_{18}]_2\text{Cl}_2$ , finden sich ähnliche Komplexe. Hier werden jedoch die Koordinationsfiguren der As-Atome in den  $\text{AsO}_3$ -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 Pb<sub>6</sub>(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>-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 Pb<sub>6</sub>Cu(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> 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

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