

## Hydrothermalsynthese und Kristallstruktur des Diarsenates $\text{PbCuAs}_2\text{O}_7$

Franz Pertlik\*

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

(Eingegangen 4. Dezember 1985. Angenommen 8. April 1986)

### *Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of the Diarsenate $\text{PbCuAs}_2\text{O}_7$*

The monoclinic compound  $\text{PbCuAs}_2\text{O}_7$  [ $a = 5.553(1)$ ,  $b = 8.404(1)$ ,  $c = 13.011(2)$  Å,  $\beta = 91.61(2)^\circ$ ; space group  $\text{P}2_1/\text{n}-\text{C}_{2h}^5$ ;  $Z = 4$ ] was synthesized under hydrothermal conditions. The structure was solved by direct methods and was refined to an  $R$  value of 3.6%. The Pb atom is irregularly eight coordinated by O atoms, and the Cu atom tetragonal pyramidal  $[4 + 1]$  coordinated by O atoms. Each two  $\text{AsO}_4$  tetrahedra share a common O atom corner building up  $\text{As}_2\text{O}_7$  groups. These groups are connected with the  $\text{CuO}_4$  polyhedra to sheets parallel  $(\bar{1}01)$ . These sheets are combined by the  $\text{PbO}_8$  polyhedra to a framework.

(Keywords:  $\text{PbCuAs}_2\text{O}_7$ ; Crystal structure; Crystal chemistry; Hydrothermal synthesis)

### Einleitung

Die Verbindung  $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$  war das erste hydrothermal synthetisierte Diarsenat, von dem auch die Kristallstruktur bestimmt wurde [1]. Weitere Syntheseveruche von Diarsenaten unter hydrothermalen Bedingungen führten zu Kristallen der Verbindung  $\text{PbCuAs}_2\text{O}_7$ . Zu bemerken ist, daß alle anderen bis heute strukturell untersuchten Diarsenate in Schmelzen gezüchtet wurden:  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$  [2, 3],  $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$  [4] und  $\text{CaK}_2\text{As}_2\text{O}_7$  [5].

### Experimentelles

Von einem Gemenge, bestehend aus  $\text{As}_2\text{O}_3$  und elementarem Cu im Gewichtsverhältnis 1:1, wurden 2g in den Reaktionsraum eines mit „Teflon“

\* Herrn Prof. Dr. K. Komarek zum 60. Geburtstag gewidmet.

ausgekleideten Stahlautoklaven gebracht ( $\sim 8 \text{ cm}^3$ ); dieser wurde mit einer gesättigten wäßrigen  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung zu 80% aufgefüllt. Nach einer Reaktionszeit von 100 h bei 510 K und einer Abkühlzeit von 12 h befanden sich im Reaktionsraum neben einer flüssigen Phase folgende feste Phasen: nicht umgesetztes Cu,  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Cuprit) und  $\text{PbCuAs}_2\text{O}_7$ . Durch das oxidierende Milieu im Reaktionsraum wurde sowohl ein Teil des elementaren Cu gelöst als auch das dreiwertige Arsen in die Wertigkeitsstufe fünf übergeführt.

$\text{PbCuAs}_2\text{O}_7$  bildet blaue, nach [100] gestreckte Kristalle, deren Oberfläche unter den hier gewählten Synthesebedingungen stark angeätzt ist, sodaß keine Flächenform eindeutig indizierbar war. Sämtliche Kristalle hatten etwa gleiche Dimensionen (vgl. Tab. 1). Zur Aufstellung der chemischen Formel wurde das Verhältnis der Elemente Pb, Cu und As durch eine Elektronenstrahl-Mikrosondenanalyse („Edax-System“) und ihre Wertigkeiten über die Strukturanalyse bestimmt.

Tabelle 1. *Kristalldaten, Meßbedingungen und Ergebnis der Strukturberechnung für  $\text{PbCuAs}_2\text{O}_7$ ; Standardabweichungen in Klammern*

$a = 5.553 (1) \text{ \AA}$	MoK $\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator)
$b = 8.404 (1) \text{ \AA}$	Schritte pro Reflex: $50 + (\alpha_1 - \alpha_2\text{-Dispersion})$
$c = 13.011 (2) \text{ \AA}$	Schrittweite $0.03^\circ$
$\beta = 91.61 (2)^\circ$	Meßzeit 0.5 bis 1.5 s/Schritt
$Z = 4 \{\text{PbCuAs}_2\text{O}_7\}$	$\sin \theta / \lambda_{(\text{max})} : 0.756 \text{ \AA}^{-1}$
Raumgruppe $\text{P } 2_1/n\text{-C}_{2h}^5$	symmetrieunabhängige Reflexe: 2 202
$\rho_{\text{calc}} = 5.83 \text{ g cm}^{-3}$	davon Reflexe mit $F_o > 3 \sigma_F$ : 1 751
$\mu(\text{MoK}\alpha) \sim 406 \text{ cm}^{-1}$	$R\text{-Wert}/R_w\text{-Wert}; w = 1/[\sigma(F_o)]^2$ : 0.036/0.028
Kristallgröße $0.10 \times 0.30 \times 0.10 \text{ mm}^3$	Anzahl der Variablen: 101
	sekundäre Extinktion [6]: $g = 2.9 (4) \cdot 10^{-6}$

Die Bestimmung der Gitterparameter, berechnet aus 74 genau gemessenen  $2\theta$ -Werten, sowie die Messung der Röntgenbeugungsintensitäten erfolgte auf einem Vierkreisdiffraktometer (AED2, Stoe & Cie, Darmstadt, BRD). Die Gitterkonstanten sind zusammen mit den Meßbedingungen in Tab. 1 angegeben. Die Beugungsintensitäten wurden für Absorption ( $5\psi$ -Scans) sowie für Lorentz- und Polarisationsseffekte in üblicher Weise korrigiert. Die Ortskoordinaten der Schweratome konnten mittels „direkter Methoden“ bestimmt werden: eine nachfolgend berechnete *Fouriersum*mation zeigte die Lagen sämtlicher Sauerstoffatome. Die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Berücksichtigung der isotropen Extinktion [6] verfeinerten Strukturparameter sind in Tab. 2 angeführt. Für diese Berechnungen wurden die Streukurven für neutrale Atome sowie deren Terme für die anomale Dispersion [7] entnommen. In Tab. 3 sind die wichtigsten interatomaren Abstände in den Koordinationspolyedern der Schweratome angeführt. Sämtliche Berechnungen wurden mit dem Programmsystem STRUCSY (Stoe & Cie, Darmstadt, BRD) durchgeführt.

## Diskussion

Das Pb-Atom wird von acht Sauerstoffatomen mit  $\text{Pb}-\text{O} \leq 3.0 \text{ \AA}$  umgeben. Die Abstände sind allerdings sehr unterschiedlich und variieren von  $2.482 \text{ \AA}$  bis  $2.995 \text{ \AA}$ . Weitere O-Atome folgen mit Abständen über

4.0 Å und bleiben daher unberücksichtigt. Das  $\text{PbO}_8$ -Polyeder kann als stark einseitig verzerrtes tetragonales Antiprisma beschrieben werden, in dem eine Basis von den Atomen O 3, O 5', O 6' und O 7 gebildet wird. Derart unregelmäßige und etwas einseitige Ausbildungen sind für Pb—O-Koordinationspolyeder die Regel [8], zumal es sich bei zweiwertigem Blei um ein Atom mit einem einsamen Elektronenpaar handelt.

Das Cu-Atom weist eine [4 + 1]-Koordination gegenüber O-Atomen auf [9, 10]. Für die vier nächstgelegenen O-Atome beträgt der mittlere Cu—O-Abstand 1.980 Å; diese Atome sind um das Zentralatom verzerrt quadratisch angeordnet. Das fünfte O-Atom ergänzt mit Cu—O = 2.243 Å die Koordinationsfigur zu einer „tetragonalen“ Pyramide. Für benachbart gelegene O-Atome innerhalb des  $\text{CuO}_4$ -Quadrates weichen die O—Cu—O-Winkel um maximal  $2.8^\circ$  vom rechten Winkel ab; allerdings ist einer der O—Cu—O-Winkel zwischen diametral gelegenen O-Atomen nur  $156.1(6)^\circ$  [der zweite ist  $172.1(6)^\circ$ ]. Die O—Cu—O-Winkel zwischen einem O-Atom des  $\text{CuO}_4$ -„Quadrates“ und der Pyramidenspitze variieren zwischen  $74.5(2)^\circ$  und  $107.8(2)^\circ$ .

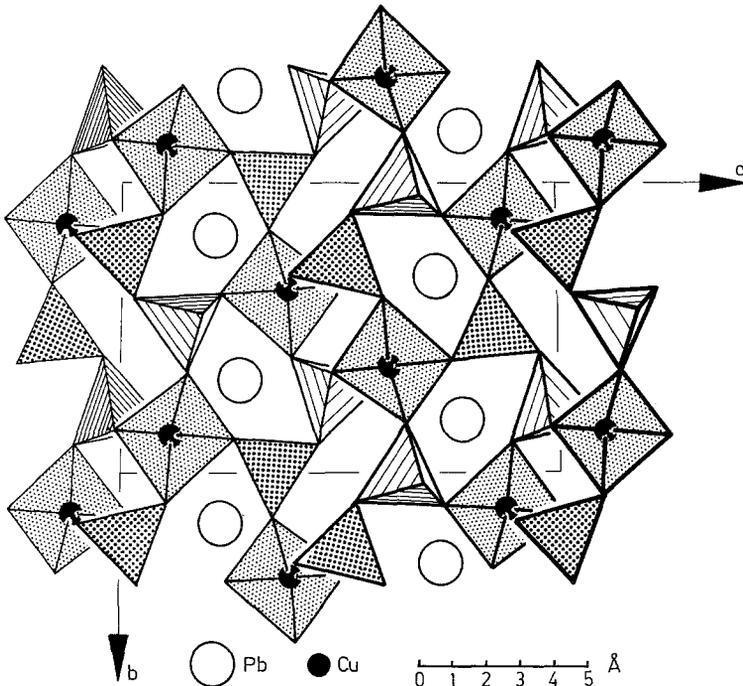


Abb. 1. Projektion einer  $\text{CuAs}_2\text{O}_7$ -Schicht parallel [100] auf (100). Die  $\text{As}_2\text{O}_7$ -Gruppen und die  $\text{CuO}_4$ -Quadrate bilden Bänder parallel [010], die ihrerseits wieder stufenartig über As—O-Bindungen verknüpft werden

Tabelle 2. Ortskoordinaten und anisotrope Temperaturparameter für  $\text{PbCuAs}_2\text{O}_7$ 

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{11}$
Pb	0.70796 (4)	0.31962 (4)	0.72291 (2)	0.0127 (1)
As 1	0.2490 (1)	0.5270 (1)	0.8418 (1)	0.0101 (3)
As 2	0.3273 (1)	0.8093 (1)	0.9913 (1)	0.0102 (2)
Cu	0.1991 (1)	0.1358 (1)	0.8832 (1)	0.0133 (3)
O 1	0.2085 (9)	0.1036 (7)	0.5368 (4)	0.0314 (27)
O 2	0.3233 (9)	0.3999 (7)	0.6049 (4)	0.0174 (21)
O 3	0.8015 (8)	0.1759 (7)	0.8950 (4)	0.0149 (20)
O 4	0.8749 (8)	0.3487 (7)	0.5161 (4)	0.0127 (19)
O 5	0.0638 (8)	0.1203 (7)	0.7378 (4)	0.0101 (18)
O 6	0.5395 (8)	0.0493 (7)	0.6936 (5)	0.0101 (19)
O 7	0.1540 (9)	0.8375 (7)	0.6526 (4)	0.0182 (21)

Sämtliche Atome auf Punktlage 4g

Tabelle 3. Ausgewählte interatomare Abstände in den Koordinationsfiguren der Kationen in  $\text{Å}$  für  $\text{PbCuAs}_2\text{O}_7$ ; Standardabweichungen in Klammern

Pb—O 2 = 2.681 (5)	As 1—O 1 = 1.716 (6)
Pb—O 3 = 2.584 (5)	As 1—O 5 = 1.682 (5)
Pb—O 4 = 2.881 (5)	As 1—O 6 = 1.665 (5)
Pb—O 5 = 2.594 (5)	As 1—O 7 = 1.682 (6)
Pb—O 5' = 2.995 (5)	As 2—O 1 = 1.777 (6)
Pb—O 6 = 2.482 (6)	As 2—O 2 = 1.669 (6)
Pb—O 6' = 2.605 (6)	As 2—O 3 = 1.666 (5)
Pb—O 7 = 2.621 (5)	As 2—O 4 = 1.692 (5)
Cu—O 2 = 1.992 (6)	
Cu—O 4 = 1.966 (5)	
Cu—O 5 = 2.019 (5)	
Cu—O 7 = 1.943 (6)	
Cu—O 3 = 2.243 (5)	

Beide As-Atome sind tetraedrisch [4]-koordiniert, wobei die As—O-Abstände zu dem Brückensauerstoffatom O 1 um 0.040 Å bzw. 0.101 Å länger sind als die mittleren Abstände zu den drei anderen O-Atomen. Vergleichbare Unterschiede finden sich auch in den übrigen strukturell untersuchten Diarsenaten [2—5]. Der Winkel As—O 1—As beträgt im  $\text{PbCuAs}_2\text{O}_7$  124.46 (8)°; er ist damit den As—O—As-Bindungswinkeln in der Verbindung  $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$  [4] [123.5 (2)°] und  $\text{CaK}_2\text{As}_2\text{O}_7$  [7] [120.9 (2)°] vergleichbar. Die As—O—As-Winkel in den Diarsenatgruppen der im Strukturtyp „Thortveitit“ kristallisierenden

Ursprung der Elementarzelle in  $\bar{1}$ . Standardabweichungen in Klammern.

$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
0.0119 (1)	0.0154 (1)	-0.0004 (1)	0.0000 (1)	-0.0018 (1)
0.0055 (3)	0.0074 (3)	-0.0004 (2)	0.0000 (2)	0.0008 (3)
0.0079 (3)	0.0056 (3)	0.0006 (2)	0.0008 (2)	-0.0006 (3)
0.0067 (4)	0.0088 (4)	-0.0006 (3)	-0.0016 (3)	0.0003 (4)
0.0089 (26)	0.0081 (28)	0.0046 (23)	0.0026 (22)	-0.0001 (24)
0.0102 (26)	0.0114 (28)	0.0033 (19)	-0.0028 (20)	-0.0052 (24)
0.0155 (25)	0.0029 (22)	0.0016 (21)	0.0023 (17)	-0.0001 (24)
0.0137 (27)	0.0074 (25)	0.0006 (19)	-0.0010 (18)	-0.0003 (22)
0.0140 (26)	0.0104 (26)	0.0034 (19)	-0.0015 (18)	-0.0035 (24)
0.0121 (27)	0.0232 (32)	0.0014 (20)	-0.0045 (19)	-0.0017 (26)
0.0085 (25)	0.0183 (30)	-0.0034 (20)	0.0041 (21)	0.0004 (24)

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

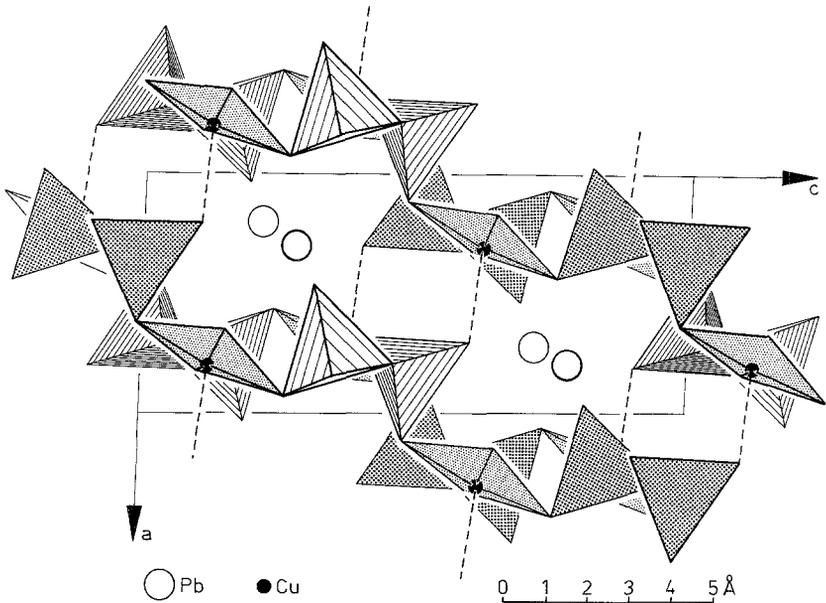


Abb. 2. Projektion der Kristallstruktur parallel [010]. Die  $\text{CuAs}_2\text{O}_7$ -Schichten verlaufen parallel  $(\bar{1}01)$  und werden über die  $\text{PbO}_3$ -Polyeder sowie über die lange  $\text{Cu}-\text{O}$ -Bindung von  $2.24 \text{ \AA}$  (strichliert eingezeichnet) verknüpft

Verbindungen  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$  [2, 3] und  $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$  [1] sind hingegen symmetrieebedingt  $180^\circ$ ; allerdings weist das jeweilige Brückensauerstoffatom eine starke anisotrope Schwingung normal auf die Verbindungsgerade As—As auf.

Die Kristallstruktur von  $\text{PbCuAs}_2\text{O}_7$  ist durch die Verknüpfung von  $\text{As}_2\text{O}_7$ -Gruppen und  $\text{CuO}_4$ -Quadraten zu parallel ( $\bar{1}01$ ) liegenden Schichten charakterisiert. Eine davon ist in Abb. 1 dargestellt. Die einzelnen Koordinationspolyeder sind dabei nur über Ecken verbunden. Diese Schichten werden formal aus Bändern parallel  $[010]$  gebildet, welche stufenartig verknüpft sind. Ein dreidimensionaler Atomverband entsteht über die langen Cu—O 3-Bindungen von  $2.243 \text{ \AA}$  sowie durch die  $\text{PbO}_8$ -Polyeder (siehe Abb. 2). Dabei hat das  $\text{PbO}_8$ -Polyeder eine gemeinsame O—O-Kante mit dem  $\text{AsO}_4$ -Tetraeder [ $\text{O}5\text{—O}7 = 2.676(8) \text{ \AA}$ ] sowie zwei gemeinsame O—O-Kanten mit dem  $\text{CuO}_5$ -Polyeder; eine davon liegt zwischen zwei O-Atomen im  $\text{CuO}_4$ -Quadrat [ $\text{O}2\text{—O}5 = 2.828(8) \text{ \AA}$ ], die andere zwischen einem O-Atom des  $\text{CuO}_4$ -Quadrates und der Pyramidenspitze [ $\text{O}3\text{—O}5 = 2.587(7) \text{ \AA}$ ].

### Dank

Der Autor dankt Herrn Prof. Dr. J. Zemann für anregende Diskussionen bezüglich der Durchführung dieser Arbeit. Die Synthesen wurden von der „Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien“ unterstützt.

### Literatur

- [1] Pertlik F (1980) Monatsh Chem 111: 399
- [2] Lukaszewicz K (1963) Bull Acad Polon Sci 11: 361
- [3] Calvo C, Neelakantan K (1970) Canad J Chem 48: 890
- [4] Leung KY, Calvo C (1973) Canad J Chem 51: 2082
- [5] Faggiani R, Calvo C (1976) Canad J Chem 54: 3319
- [6] Zachariasen WH (1967) Acta Cryst 23: 558
- [7] Ibers JA, Hamilton WC (Hrsg) International tables for X-ray crystallography, vol IV (1974): revised and supplementary tables The Kynoch Press, Birmingham
- [8] Sahl K (1970) Lead. 82-A, Crystal Chemistry. In: Wedepohl KH (Hrsg) Handbook of geochemistry, vol II/5. Springer, Berlin Heidelberg New York
- [9] Zemann J (1961) Fortschr Miner 39: 59
- [10] Wells AF (1984) Structural inorganic chemistry. Clarendon Press, Oxford