

Die Kristallstruktur von $\text{Cu}_7(\text{OH})_6(\text{TeO}_3)_2(\text{SO}_4)_2$ **

Franz Pertlik und Josef Zemann*

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

(Eingegangen 10. März 1987. Angenommen 17. März 1987)

The Crystal Structure of $\text{Cu}_7(\text{OH})_6(\text{TeO}_3)_2(\text{SO}_4)_2$

The crystal structure of the new phase $\text{Cu}_7(\text{OH})_6(\text{TeO}_3)_2(\text{SO}_4)_2$ [$a = 7.389(1)$, $b = 7.638(1)$, $c = 7.662(2)$ Å, $\alpha = 75.17(1)$, $\beta = 75.90(1)$, $\gamma = 84.19(1)^\circ$; $Z = 1$] was determined by direct methods and *Fourier* summations from X-ray intensities, and was refined in space group $\text{P}\bar{1} - \text{C}_i^1$ to $R = 0.039$. As usual, the Cu(II) atoms are coordinated to four O atoms forming approximately a square with average Cu—O = 1.96(3) Å; one or two more distant O neighbours complete the coordination. The shape of the TeO_3 group is a rather clear-cut trigonal pyramid. A disorder was found for the SO_4 tetrahedra. The compound was synthesized under hydrothermal conditions [500(10) K, saturation vapour pressure].

[*Keywords:* $\text{Cu}_7(\text{OH})_6(\text{TeO}_3)_2(\text{SO}_4)_2$; Copper-hydroxy-tellurite-sulfate; Crystal structure; Crystal chemistry; Hydrothermal synthesis]

Einleitung

Probleme der Stereochemie von Cu(II)- und Te(IV)-Sauerstoffverbindungen gehören seit längerer Zeit zu den am Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität bearbeiteten Themenkreisen [z. B. 1, 2]. Hier wird über ein neues Kupfer(II)-hydroxy-tellurit-sulfat berichtet, das hydrothermal synthetisiert wurde. Die Ermittlung der quantitativen chemischen Zusammensetzung erfolgte über die röntgenographische Strukturbestimmung.

Experimentelles und Ergebnisse

Synthese

Kriställchen von $\text{Cu}_7(\text{OH})_6(\text{TeO}_3)_2(\text{SO}_4)_2$ wurden folgendermaßen erhalten: 3 g elementares Tellur und 0.3 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurden in einen mit Teflon ausgekleideten Stahlautoklaven (Volumen ~ 7 ml) gebracht; mit gesättigter

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

wäßriger $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wurde das Volumen auf $\sim 80\%$ aufgefüllt. Nach Erhitzen der verschlossenen Bombe für zwei Monate auf 500 (10) K hatten sich Antlerit, $\text{Cu}_3(\text{OH})_4(\text{SO}_4)$, und $\text{Cu}_7(\text{OH})_6(\text{TeO}_3)_2(\text{SO}_4)_2$ im Verhältnis von etwa 20:1 gebildet. Die neue Phase bildet dunkelgrüne triklin Kriställchen von ~ 0.2 mm Durchmesser; diese sind etwa isometrisch und werden von den Pinakoiden $\{100\}$, $\{010\}$ und $\{001\}$ begrenzt. Vom Antlerit ist die neue Phase unter dem Binokular durch die Morphologie und den Farbeindruck deutlich verschieden.

Bei einer qualitativen Röntgenfluoreszenz-Analyse der neuen Phase wurden Kupfer, Tellur und Schwefel nachgewiesen; die Ermittlung der chemischen Formel erfolgte über die röntgenographische Strukturanalyse.

Bestimmung der Kristallstruktur

Die aus röntgenographischen Beugungsdaten erhaltenen Kristallparameter, die Meßbedingungen der Reflexionsintensitäten und die bei der Strukturverfeinerung erhaltenen Zuverlässigkeitsindizes R sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Gitterkonstanten wurden aus 34 genau gemessenen 2θ -Werten ermittelt und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Die Röntgenintensitäten wurden entsprechend der Kristallgestalt rechnerisch korrigiert und der Lorentz-Polarisationsfaktor wurde in der üblichen Weise berücksichtigt. Die Streukurven sowie $\Delta f'$ und $\Delta f''$ wurden den „International Tables for X-ray Crystallography“ entnommen [3], die isotrope sekundäre Extinktion nach Zachariasen [4] berücksichtigt.

Mit Hilfe direkter Methoden wurden in Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ die Lagen der Cu- und Te-Atome gefunden. Eine anschließende dreidimensionale Fouriersummutation lieferte die Positionen des Restes der Atome. Dabei wurden für einen Teil der O-Atome, die offenbar an S gebunden sind, Elektronendichten erhalten, die einer Besetzungsdichte von ~ 0.5 entsprechen. Bei der weiteren Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate wurde auf drei Wegen vorgegangen:

1. Aufhebung der Sauerstoff-Unterbesetzungen bzw. der SO_4 -Orientierungsunordnung durch Unterdrückung jeweils einer der beiden Hälften der fehlgeordneten O-Atome in $\text{P}\bar{1}$;

2. Ordnung der SO_4 -Gruppen in Raumgruppe $\text{P}1$ und Verfeinerung ebenfalls in $\text{P}1$;

3. Verfeinerung der Struktur mit z. T. Sauerstoff-Unterbesetzung bzw. SO_4 -Lagenfehlordnung in $\text{P}\bar{1}$.

Weg 1 schlug eindeutig fehl: Es erwies sich als unmöglich, eine der beiden SO_4 -Orientierungen bei der Verfeinerung in Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ zu unterdrücken. Die Wege 2 und 3 führten zu praktisch derselben Belegungsgüte der Struktur. Wegen der bekannten Schwierigkeiten, eine mögliche — aber nur durch einen kleinen Teil der Atome verursachte — Azentrität einer Struktur zu belegen, wenn der Großteil der Atome zentrisch angeordnet ist [5], werden hier nur die Ergebnisse der Verfeinerung in $\text{P}\bar{1}$ (Weg 3) präsentiert (Tabelle 2). Die anisotropen Temperatur-

Tabelle 1. *Kristalldaten mit Standardabweichungen in Klammern, Meßbedingungen für die Röntgenintensitäten sowie Ergebnisse der Strukturberechnung für $\text{Cu}_7(\text{OH})_6(\text{TeO}_3)_2(\text{SO}_4)_2$*

$a = 7.389(1) \text{ \AA}$	Stoe Vierkreis-Diffraktometer
$b = 7.638(1) \text{ \AA}$	Programmsystem: STRUCSY
$c = 7.662(2) \text{ \AA}$	Kristallgröße: $0.25 \times 0.10 \times 0.15 \text{ mm}^3$
$\alpha = 75.17(1)^\circ$	MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator
$\beta = 75.90(1)^\circ$	$2\theta/\omega$ -scan, Schrittweite 0.03°
$\gamma = 84.19(1)^\circ$	Anzahl der Schritte: $35 + (\alpha_1 - \alpha_2\text{-Aufspaltung})$
$Z = 1$	Meßzeit 0.5 bis 1.5 s/Schritt
Raumgruppe: $\text{P}\bar{1}-\text{C}_i^1$	Meßbereich: $0.0 < \sin \vartheta/\lambda < 0.90 \text{ \AA}^{-1}$
$\rho_{\text{calc}} = 4.47 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Unabhängige Reflexe: 5002
$\mu(\text{MoK}\alpha) \sim 129 \text{ cm}^{-1}$	Reflexe mit $F_o > 3\sigma_{F_o}$: 4595
Anzahl der Variablen: 179	3 Standardreflexe
$R = 0.039$	Sekundäre Extinktion: $2.2(3) \cdot 10^{-5}$
$R_w = 0.038$ mit $w = [\sigma(F_o)]^{-2}$	

parameter (Tabelle 2) der Atome außerhalb der SO_4 -Gruppe geben keine Hinweise auf eine Abweichung der Symmetrie der Struktur nach $\text{P}\bar{1}$.

Die H-Atome konnten nicht lokalisiert werden; die Interpretation von $\text{O}(1h)$ bis $\text{O}(3h)$ als Sauerstoffe von Hydroxylgruppen folgt aus der allgemeinen kristallchemischen Erfahrung.

Die wichtigsten interatomaren Abstände sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Diskussion

Alle fünf kristallographisch verschiedenen Cu-Atome sind zunächst von vier O-Atomen ungefähr planar quadratisch koordiniert ($\text{Cu}-\text{O} = 1.90\text{--}2.02 \text{ \AA}$), wobei sich die CuO_4 -„Quadrate“ durch die Atome $\text{O}(1h)$, $\text{O}(2h)$, $\text{O}(3h)$, $\text{O}(1t)$ und $\text{O}(2t)$ untereinander zum Teil über Kanten, zum Teil auch nur über Ecken verknüpfen (Abb. 1). Für sich allein betrachtet (also unter Vernachlässigung der längeren Cu—O-Bindungen sowie der Te—O- und S—O-Bindungen), verknüpfen sich die CuO_4 -Konfigurationen zu komplizierten Schichten schräg zu den Endflächen der Elementarzelle. Um Cu(4) treten — gekoppelt mit der Lagenanordnung der SO_4 -Tetraeder — statistisch zwei verschiedene Cu—O-Koordinationen auf. An diesen sind in beiden Fällen $\text{O}(1h)$, $\text{O}(2h)$ und $\text{O}(1t)$ beteiligt, sonst noch entweder $\text{O}(1s)$ oder $\text{O}(5s)$. Die Koordination mit $\text{O}(1s)$ ist praktisch eben, diejenige mit $\text{O}(5s)$ jedoch um die „Achse“ $\text{O}(1h)\text{—Cu}(4)\text{—O}(1t)$ um $\sim 25^\circ$ geknickt (Abb. 2). Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, ergänzen weitere O-Nachbarn die Koordinationen mit der für Cu(II) wohlbekannten großen Variabilität [1, 6—11].

Tabelle 2. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter in $[pm^2]$. Standardabweichungen in Einheiten der letzten

Stelle. O(1s)—O(6s): Besetzungsdichte 0.5. $ATF = \exp(-2\pi^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^*)$

	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cu(1)	0.0	0.0	0.0	93(2)	128(2)	165(3)	-14(2)	-8(2)	-85(2)
Cu(2)	0.0	0.5	0.5	109(2)	162(2)	142(3)	51(2)	-64(2)	-87(2)
Cu(3)	0.5	0.5	0.0	82(2)	124(2)	159(3)	-8(2)	-44(2)	-21(2)
Cu(4)	0.60759(6)	0.14363(6)	0.21130(8)	73(1)	120(2)	224(2)	1(1)	-32(1)	-34(2)
Cu(5)	0.23339(6)	0.45643(6)	0.75870(7)	99(2)	152(2)	141(2)	32(1)	-46(1)	-77(1)
Te	0.13490(3)	0.20843(3)	0.24388(3)	73(1)	119(1)	122(1)	-8(1)	-9(1)	-42(1)
S	0.3777(1)	0.7800(1)	0.3154(2)	98(3)	228(4)	400(6)	-49(3)	57(4)	-214(4)
O(1h)	0.8393(3)	0.0190(3)	0.2336(4)	85(8)	128(9)	180(11)	14(7)	-9(8)	-51(9)
O(2h)	0.7219(3)	0.3860(3)	0.0888(4)	72(8)	114(8)	176(11)	-3(6)	-19(8)	-56(8)
O(3h)	0.2040(3)	0.3401(4)	0.5706(4)	102(9)	179(10)	159(11)	40(8)	-49(8)	-74(9)
O(1t)	0.3823(3)	0.2911(3)	0.1843(4)	56(8)	149(9)	224(13)	-7(7)	-33(8)	0(10)
O(2t)	0.0263(4)	0.4428(4)	0.2537(4)	141(10)	206(11)	200(13)	84(8)	-92(9)	-142(10)
O(3t)	0.1147(4)	0.2226(4)	0.0021(4)	207(12)	196(11)	111(10)	-89(9)	-21(9)	-55(9)
O(s)	0.4999(4)	0.6290(4)	0.2540(5)	132(10)	285(14)	312(17)	61(10)	-73(11)	-207(13)
O(1s)	0.4777(8)	0.9168(7)	0.3557(9)	139(19)	134(18)	230(27)	-61(15)	-25(19)	-47(19)
O(2s)	0.2206(9)	0.7249(9)	0.4545(12)	150(23)	290(30)	372(39)	-118(21)	127(26)	-175(30)
O(3s)	0.2984(9)	0.8908(9)	0.1371(10)	252(29)	220(26)	293(33)	72(22)	-179(26)	-35(25)
O(4s)	0.1948(8)	0.7597(9)	0.3130(12)	106(20)	232(26)	405(41)	23(18)	-76(24)	-70(28)
O(5s)	0.4527(10)	0.9454(9)	0.2307(14)	250(30)	181(25)	594(57)	-127(22)	-94(35)	6(33)
O(6s)	0.3914(12)	0.7315(11)	0.5305(10)	413(40)	365(36)	170(28)	9(31)	-12(28)	-151(28)

Tabelle 3. *Ausgewählte interatomare Abstände in den Polyedern der Atome Cu, Te und S in Å mit Standardabweichungen in Klammern.* Es sind sämtliche Abstände bis 3.0 Å angeführt, wobei jene zu den statistisch besetzten O-Atomen der Sulfatgruppe mit * bezeichnet sind

Cu(1)—O(1h) = 1.923(2) 2 ×	Cu(5)—O(2h) = 1.978(2)
—O(3t) = 1.980(2) 2 ×	—O(3h) = 1.940(2)
—O(3s) = 2.640(6) 2 × *	—O(2t) = 2.009(2)
	—O(3t) = 2.292(3)
Cu(2)—O(3h) = 1.935(2) 2 ×	—O(s) = 1.999(3)
—O(2t) = 2.004(3) 2 ×	—O(2s) = 2.696(8)*
—O(2s) = 2.390(6) 2 × *	—O(6s) = 2.541(8)*
—O(4s) = 2.486(7) 2 × *	
Cu(3)—O(2h) = 1.965(2) 2 ×	Te —O(1t) = 1.905(2)
—O(1t) = 1.956(2) 2 ×	—O(2t) = 1.898(2)
—O(s) = 2.396(3) 2 ×	—O(3t) = 1.869(2)
	—O(3s) = 2.821(6)*
	—O(5s) = 2.932(7)*
Cu(4)—O(1h) = 1.896(2)	S —O(s) = 1.492(3)
—O(2h) = 2.016(2)	—O(1s) = 1.472(5)*
—O(1t) = 1.937(2)	—O(2s) = 1.388(7)*
—O(1s) = 1.997(5)*	—O(3s) = 1.620(7)*
—O(3s) = 2.664(7)*	—O(4s) = 1.381(6)*
—O(5s) = 1.944(7)*	—O(5s) = 1.368(7)*
—O(6s) = 2.408(8)*	—O(6s) = 1.620(8)*

Die TeO_3 -Gruppe bildet eine trigonale Pyramide mit $\text{Te—O} = 1.87\text{—}1.91 \text{ \AA}$; weitere O-Nachbarn folgen erst mit $\text{Te—O} = 2.77 \text{ \AA}$. Dieses stereochemische Verhalten spricht eindeutig für Te(IV) [2, 12—16]. Ähnliche Koordinationen wie in der vorliegenden Phase wurden z. B. in $\text{CuTeO}_3(\text{Te1})$ [17], $\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ (Te1 und Te2) [18], $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [19] und $\text{Pb}_2(\text{UO}_2)(\text{TeO}_3)_3$ (Te1 und Te2) [20] gefunden.

Die Fehlordnung der Sulfatgruppe kann in erster Näherung als Verdrehung von zwei SO_4 -Tetraedern um die gemeinsame Achse $\text{O}(s)\text{—S}$ um $\sim 180^\circ$ beschrieben werden, wobei beide Orientierungen ungefähr gleich stark besetzt sind. Zusätzlich sind die beiden $\text{O}(s)\text{—S}$ -Achsen um das Atom $\text{O}(s)$ um $\sim 5^\circ$ gegenseitig verkippt. Damit steht in Übereinstimmung, daß das S-Atom in der *Fouriersynthese* zwar nicht aufgespalten, aber ausgelängt ist und daß man für dieses Atom bei der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate die stärksten anisotropen Temperaturparameter aller voll besetzten Atomlagen erhält (Tabelle 2). $\text{O}(1s)$, $\text{O}(2s)$ und $\text{O}(3s)$ bzw. $\text{O}(4s)$, $\text{O}(5s)$ und $\text{O}(6s)$ bilden zusammen mit $\text{O}(s)$ jeweils ein Sauerstofftetraeder einer SO_4 -Gruppe. Werden die Besetzungsdichten der Atome $\text{O}(1s)$ bis $\text{O}(6s)$ bei der Verfeinerung

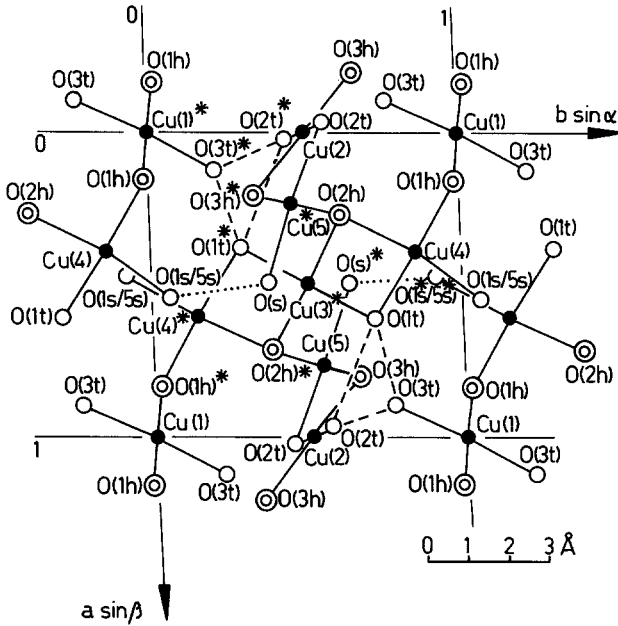


Abb. 1. Projektion des Verbandes der CuO_4 -„Quadrate“ parallel [001]. ——— O—O-Kanten der TeO_3 -Gruppe; . . . Kanten O(s)—O(1s) bzw. O(s)—O(5s) der SO_4 -Tetraeder [die Atome O(1s) und O(5s) liegen in dieser Projektion praktisch übereinander]. * Die in Tabelle 2 angeführten Atome

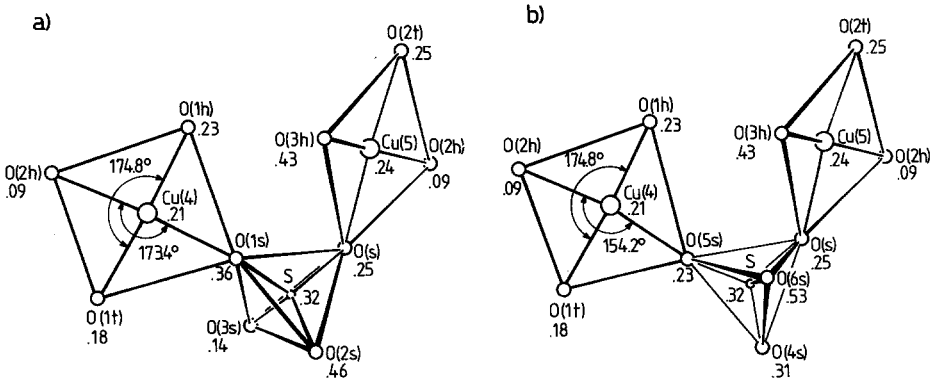


Abb. 2. Die beiden Orientierungen der SO_4 -Tetraeder mit den CuO_4 -Koordinationen, an denen ihre O-Atome beteiligt sind. Projektion parallel [001]. Höhenkoordinaten in Bruchteilen von c

variieren gelassen, so erhält man für sie Werte zwischen 0.41 (1) und 0.52 (1), so daß für die beiden Orientierungen etwa gleiche Häufigkeiten anzunehmen sind. Die O—O-Abstände in den SO_4 -Tetraedern schwanken von 2.36 (1) bis 2.49 (1) Å, die S—O-Abstände jedoch von 1.37 (1) bis 1.62 (1) Å. Letzteres ist offenbar eine Folge davon, daß die S-Atome bei der Verfeinerung als nicht aufgespalten behandelt wurden. Der mittlere S—O-Abstand entspricht mit 1.48 Å gut den Erwartungen.

Das Wasserstoffbrückensystem konnte aus den interatomaren Abständen nicht vollständig abgeleitet werden; kaum ein Zweifel scheint jedoch daran möglich zu sein, daß $\text{O}(h1)\text{—O}(h3) = 2.78 \text{ \AA}$ dazugehört.

Dank

Die Synthesen wurden von der „Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien“ finanziell gefördert.

Literatur

- [1] *Zemann J* (1972) Copper, 29-A, crystal chemistry. In: *Wedepohl KH* (ed) Handbook of geochemistry, vol 2/3. Springer, Berlin Heidelberg New York
- [2] *Zemann J* (1974) Tellurium, 52-A, crystal chemistry. In: *Wedepohl KH* (ed) Handbook of geochemistry, vol 2/4. Springer, Berlin Heidelberg New York
- [3] *Ibers JA, Hamilton WC* (eds) (1974) International tables for X-ray crystallography, vol 4. The Kynoch Press, Birmingham
- [4] *Zachariasen WH* (1967) Acta Cryst 23: 558
- [5] *Marsh ER* (1986) Acta Cryst B42: 193
- [6] *Zemann J* 1961) Fortschr Miner 39: 59
- [7] *Wells AF* (1984) Structural inorganic chemistry. Clarendon Press, Oxford
- [8] *Eysel W, Breuer KH, Lambert U* (1984) Acta Cryst A40 [suppl]: C-209
- [9] *Hathaway BJ* (1984) Struct Bonding 57: 55
- [10] *Trömel M* (1984) Acta Cryst B40: 338
- [11] *Effenberger H* (1987) J Solid State Chem (im Druck)
- [12] *Zemann J* (1968) Z Krist 127: 319
- [13] *Zemann J* (1971) Monatsh Chem 102: 1209
- [14] *Galy J, Meunier G, Andersson S, Åström A* (1975) J Solid State Chem 13: 142
- [15] *Trömel M* (1980) J Solid State Chem 35: 90
- [16] *Trömel M* (1986) Acta Cryst B42: 138
- [17] *Lindqvist O* (1972) Acta Chem Scand 26: 1423
- [18] *Astier R, Philippot É, Moret J, Maurin M* (1976) Rev Chim Min 13: 359
- [19] *Effenberger H* (1977) Tschermarks Min Petr Mitt 24: 287
- [20] *Brandstätter F* (1981) Z Krist 155: 193