

Die Kristallstruktur von  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Chalkomenit)

VON G. GATTOW

Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität Göttingen, Deutschland

(Eingegangen am 19. Dezember 1957)

The preparation of  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  is described. The unit cell is orthorhombic with the symmetry  $P2_12_12_1$ . The unit cell has  $a = 6.67_1$ ,  $b = 9.19_3$ ,  $c = 7.38_4$  Å ( $\pm 0.01_0$  Å) and contains four formula units of  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . The determination of the structure was carried out by means of Patterson, Fourier and ( $F_o - F_c$ ) projections parallel to [100] and [001]. The copper atoms have the coordination number  $4+1(+1)$ . Each Cu atom is surrounded in a plane by 3 O + 1  $\text{H}_2\text{O}$  with  $\text{Cu} \leftrightarrow \text{O}$  (or  $\text{H}_2\text{O}$ ) = 1.96 Å; two more  $\text{H}_2\text{O}$  neighbours ( $\text{Cu} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} = 2.27$  and  $3.21$  Å) complete the distorted octahedron. These 'octahedra' are linked by  $\text{H}_2\text{O}$  molecules and form chains parallel to the  $b$  axis with the interbond angle  $\text{Cu}-\text{H}_2\text{O}-\text{Cu} = 114.2^\circ$ . The  $\text{SeO}_3$  groups form trigonal pyramids with the mean distance  $\text{Se} \leftrightarrow \text{O} = 1.76$  Å, and with the average interbond angle  $\text{O}-\text{Se}-\text{O} = 99.3^\circ$ .

## Einleitung

$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde erstmalig von Nilson (1879) dargestellt. Des Cloizeaux & Damour (1881) fanden diese Verbindung als Mineral am Cerro de Cacheuta (bei Mendoza/Argentinien), nannten das natürliche Vorkommen 'Chalkomenit' und beschrieben es, wie später auch Block & Ahlfeld (1937), als monoklines Mineral. Friedel & Sarasin (1881) gelang die Darstellung vermessbarer Einkristalle, die rhombisch kristallisierten; das synthetisch hergestellte  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sollte somit in seiner Kristallsymmetrie von der des Minerals abweichen. Kristallographische und röntgenographische Untersuchungen von Palache (1937a) an Material aus der Hiaco Mine, Pacaake (Bolivien), führten jedoch zu dem Ergebnis, dass der Chalkomenit rhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit den Gitterkonstanten  $a = 6,65$ ,  $b = 9,10$  und  $c = 7,36$  kX kristallisiert. An späterer Stelle teilt Palache (1937b) ein abweichendes goniometrisch ermitteltes Achsenverhältnis mit, bestimmt an dem Vorkommen aus der Sierra de Umango (Argentinien).

Darstellung von  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

Die Darstellung des  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  erfolgte angelehnt an das Verfahren von Nilson (1879): Eine siedende  $\text{CuSO}_4$ -Lösung wurde mit der theoretischen Menge einer  $\text{K}_2\text{SeO}_3$ -Lösung versetzt und im Autoklaven 15 Stunden bei  $125^\circ\text{C}$ . sich selbst überlassen. Der anfangs gebildete Niederschlag von amorphen basischen Kupferseleniten wandelte sich durch diese hydrothermale Behandlung in gut ausgebildete blaue Kristalle von  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  um. Eine analytische Untersuchung schien nicht notwendig, da die Zusammensetzung dieser Verbindung gesichert ist (vgl. auch Des Cloizeaux & Damour, 1881; Friedel & Sarasin, 1881; Geilmann & Wrigge, 1931).

Pulveraufnahmen von synthetisch hergestelltem

$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und von Chalkomenit aus der Sierra de Umango (Argentinien) zeigten hinsichtlich ihrer Linienfolge und Intensitäten keine Unterschiede.

## Gitterkonstanten und Raumgruppe

Die Gitterkonstanten wurden aus Äquator-Weissenberg-Aufnahmen um [001] mit  $\text{Cu } K\alpha$ -Strahlung (Eichsubstanz:  $\text{SrF}_2$ ) und Precession-Aufnahmen um [100] und [010] mit  $\text{Mo } K\alpha$ -Strahlung bestimmt.  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert rhombisch mit den Gitterkonstanten

$$a = 6,67_1 \pm 0,01_0, \quad b = 9,19_3 \pm 0,01_0, \quad c = 7,38_4 \pm 0,01_0 \text{ \AA}.$$

Das sich daraus ergebende Achsenverhältnis  $a:1:c = 0,725_6:1:0,803_2$  stimmt mit den morphologischen Werten ( $0,727_4:1:0,799_8$ ) von Palache (1937b) innerhalb der Fehlergrenze überein (der Wert von Palache (1937a) weicht davon deutlich ab). Ein Vergleich der neu ermittelten Gitterkonstanten mit den von Palache (1937a) bestimmten und auf Ångström-Einheiten umgerechneten zeigt, dass die  $a$ - und  $c$ -Werte innerhalb der angegebenen Fehlerbreite übereinstimmen, während die  $b$ -Konstante merklich abweicht.

Mit einem Zellinhalt von  $4[\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  errechnet man die röntgenographische Dichte zu  $d_R = 3,32_2 \text{ g.cm.}^{-3}$ ; dieser Wert steht in guter Übereinstimmung zu der experimentell bestimmten Dichte  $d_4^{25} = 3,312 \pm 0,002 \text{ g.cm.}^{-3}$  (Geilmann & Wrigge, 1931).

Die Laue-Symmetrie ist  $mmm-D_{2h}$ ; die systematischen Auslöschungen [( $h00$ ) nur mit  $h = 2n$ , ( $0k0$ ) nur mit  $k = 2n$  und ( $00l$ ) nur mit  $l = 2n$  vorhanden] führen auf die Raumgruppe  $P2_12_12_1-D_2^1$ . In dieser Raumgruppe gibt es nur eine Möglichkeit für die Schwerpunktsbesetzung. Jedes Atom des  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  besetzt die 4-zählige allgemeine Punktlage:

$$4(a): x, y, z; \frac{1}{2}-x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z.$$

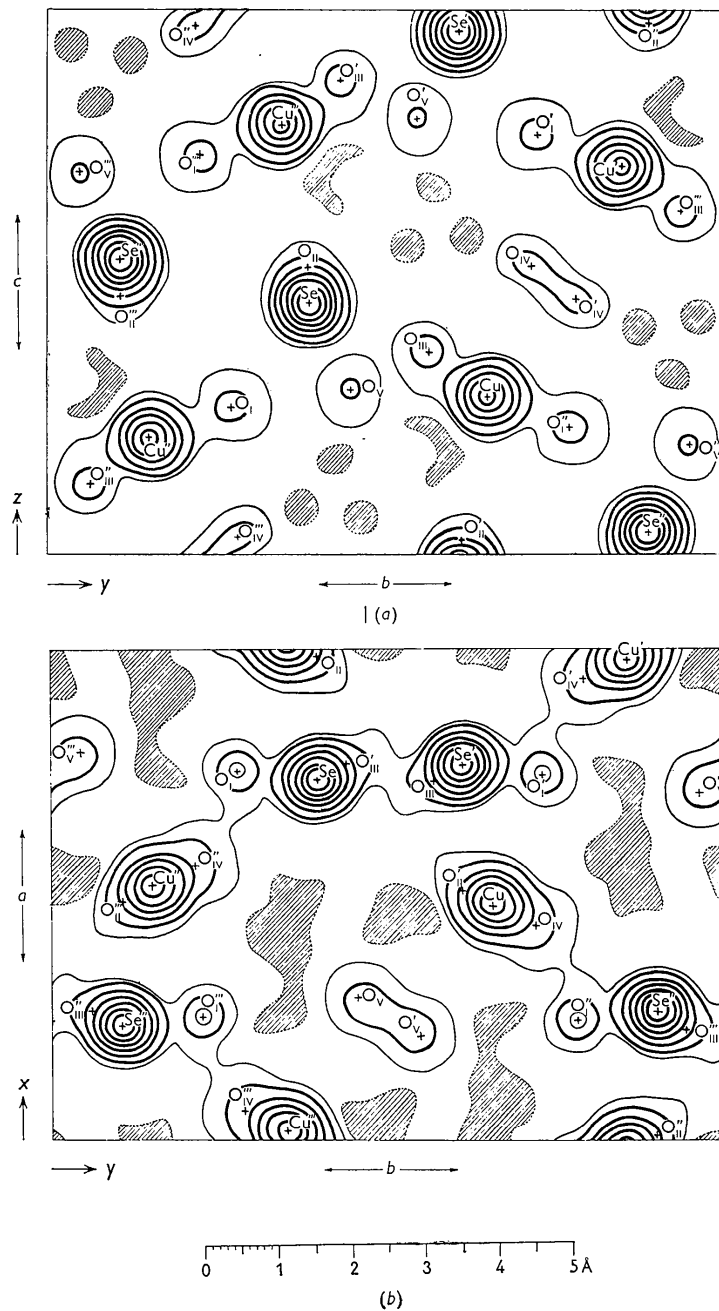


Fig. 1. Absolute Fourier-Projektion (a) nach [100] und (b) nach [001]. Die Höhenschichtlinien sind stark von 10 zu 10  $e \cdot \text{\AA}^{-2}$  und dünn für 5  $e \cdot \text{\AA}^{-2}$  gezeichnet. Gebiete scheinbar negativer Elektronendichte schraffiert.  $F_{000}$  theoretisch eingeführt; der Konvergenzfaktor für die  $F_v$  bei der Projektion um [100] beträgt  $\exp[-3,0(\sin \theta/\lambda)^2]$ , bei der Projektion um [001] jedoch  $\exp[-4,0(\sin \theta/\lambda)^2]$ .

### Strukturbestimmung

Für die Untersuchungen wurde ein parallel zur  $c$ -Achse gestreckter Kristall der Dimensionen  $ca. 1 \times 0,17 \times 0,15$  mm. verwendet. Aus Äquator-Weissenberg-Aufnahmen um [001] mit Cu-Strahlung (Ni-Folie, Inter-

ferenzen bis zu einem  $\sin \theta/\lambda = 0,62 \text{ \AA}^{-1}$  erfasst) und Precession-Aufnahmen um [100] mit Mo-Strahlung (Zr-Folie,  $\bar{\mu} = 30^\circ$ , Reflexe bis zu  $\sin \theta/\lambda = 0,67 \text{ \AA}^{-1}$  erfasst) wurden die  $hk0$ - und  $0kl$ -Intensitäten nach der 'multiple-exposure method' (Belichtungszeiten:  $\frac{2}{3}$  bis 24 Stunden) im Vergleich zu einer Intensitätsskala

geschätzt. Die Lorentz-Polarisationsfaktoren und die  $(\sin \theta/\lambda)$ -Werte für die einzelnen Reflexe wurden graphisch ermittelt. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet.

Zur Berechnung der Strukturamplituden wurde die Atomstreurolle für  $\text{Cu}^{2+}$  aus den Angaben für  $\text{Cu}^+$  von Berghuis *et al.* (1955) extrapoliert; für Selen wurden die atomaren Streuwerte von Pauling & Sherman (1932) verwendet. Unter der Annahme, dass sich die zwei Elektronen der  $[\text{SeO}_3]^{2-}$ -Gruppe auf die drei Sauerstoffe gleichmässig verteilen, wurden für O die Streuvermögen von  $\text{O}^{3-}$  zugrunde gelegt. Bei den  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen blieben die Wasserstoffe unberücksichtigt. Die entsprechenden Streuvermögen wurden der Arbeit von Berghuis *et al.* (1955) entnommen (für  $\text{O}^{3-}$  extrapoliert).

Die Berechnung der Patterson- und Fourier-Synthesen (Stützpunktdichte;  $\frac{1}{30}$ , bzw.  $\frac{1}{60}$  der Gitterkonstanten), sowie die Bestimmung des  $B$ -Wertes des isotropen Temperaturfaktors und des Umrechnungsfaktors von relativen auf absolute Strukturamplituden  $F_o$  erfolgte nach den üblichen Methoden. Zur Vereinfachung der Rechenarbeit wurde der Ursprung der Fourier-Zelle in eine zur jeweiligen Projektion senkrecht stehende zweizählige Schraubenachse transformiert: Ursprung der Rechenzelle in der Projektion nach  $[001]$  in  $x = \frac{1}{4}$ ,  $y = 0$  und in der Projektion nach  $[100]$  in  $y = \frac{1}{4}$ ,  $z = 0$ .

Es wurden Patterson-Projektionen nach  $[100]$  und nach  $[001]$  gerechnet. Unter Berücksichtigung der Symmetrieelemente der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  konnten aus diesen Projektionen unabhängig voneinander die Parameter der Schwerpunkte der schweren Atome annähernd ermittelt werden, wobei vorerst eine Unterscheidung zwischen Cu und Se nicht möglich war. Rechnet man eine  $12^\circ$ -Fourier-Projektion, bei der dem Vorzeichen nach nur eindeutig gesicherte  $F_o$ -Werte Verwendung fanden (bei der Ermittlung der Vorzeichen wurde nur das arithmetrische Mittel der Streuvermögen von Cu und Se verwendet), dann lassen die ungefähren 'peak'-Höhen eine Unterscheidung zwischen Cu und Se zu. Mit den so gefundenen rohen Parameterwerten von Cu und Se wurden unter Vernachlässigung der Sauerstoffe vorläufige Fourier-Synthesen ( $12^\circ$ ) gerechnet, in deren Projektionen zusätzliche 'peaks' auftraten, die sich den Sauerstoffen (als O und  $\text{H}_2\text{O}$ ) zuordnen lassen. Bei schrittweiser Verfeinerung konnten alle Atome gefunden werden. Als letzte Verfeinerung wurde eine  $6^\circ$ -Synthese gerechnet und abschliessend eine  $(F_o - F_c)$ -Synthese durchgeführt, deren Projektion jedoch wegen Überlagerung von Atomen nur eine teilweise Deutung zulies.

Ein Vergleich der  $y$ -Parameter, die aus den beiden Projektionen unabhängig voneinander erhalten wurden, ergab, dass diese Parameter mit einer Ausnahme [ $\text{O}_V(\text{H}_2\text{O})$ :  $\pm 0,005$ ] auf  $\pm 0,001$  übereinstimmen; für die weiteren Rechnungen wurde mit den Mittelwerten gearbeitet. Eine genaue Lokalisierung des  $\text{O}_{II}$  hin-

sichtlich seines  $z$ -Parameters war aus den Projektionen nach  $[100]$  wegen Überlagerung von Se und  $\text{O}_{II}$  nicht möglich; seine Lage konnte aus Abstandsberechnungen ( $\text{Se} \leftrightarrow \text{O}$  und  $\text{Cu} \leftrightarrow \text{O}$ ) jedoch hinreichend genau bestimmt werden (der  $R$ -Faktor sank dabei von 0,11<sub>0</sub> für die Annahme  $z(\text{O}_{II}) = z(\text{Se})$  auf 0,09<sub>8</sub> für die endgültige Besetzung). Fig. 1 zeigt die absolute Fourier-Projektion der Elementarzelle nach  $[100]$  (a) und nach  $[001]$  (b). Die  $B$ -Werte der Konvergenzfaktoren für die  $F_o$  betragen  $B_{[100]} = 3,0 \text{ \AA}^2$  und  $B_{[001]} = 4,0 \text{ \AA}^2$ .

Die gefundenen Parameter sind in Tabelle 1 ange-

Tabelle 1. Parameter

Atomart	$x$	$y$	$z$
Cu	0,516	0,153	0,214
Se	0,731	0,392	0,460
$\text{O}_I$	0,251	0,222	0,732
$\text{O}_{II}$	0,987	0,392	0,527
$\text{O}_{III}$	0,270	0,064	0,130
$\text{O}_{IV}(\text{H}_2\text{O})$	0,060	0,287	0,034
$\text{O}_V(\text{H}_2\text{O})$	0,286	0,452	0,295

geben; die durchschnittliche Genauigkeit der Parameter beträgt für Cu und Se:  $\pm 0,002$ , für  $\text{O}_I$ ,  $\text{O}_{II}$  und  $\text{O}_{III}$ :  $\pm 0,004$  und für die  $\text{H}_2\text{O}(\text{O}_{IV}, \text{O}_V)$ :  $\pm 0,005$ . Die mit diesen endgültigen Parameterwerten berechneten Strukturamplituden  $F_c$  und die beobachteten absoluten Strukturamplituden  $F_o$  sind für die Projektion nach  $[100]$  in Tabelle 2 und für die Projektion nach  $[001]$  in Tabelle 3 zusammengestellt. Die  $F_c$  beziehen sich auf 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle und gelten für die anfangs erwähnte Ursprungsverschiebung der Rechenzelle. Die eingeklammerten  $F_o$ -Werte sind nicht beobachtet worden; an ihrer Stelle sind die wahrscheinlichen Werte für eine zentrosymmetrische Projektion (Hamilton, 1955) aufgeführt, die man erhält, wenn man  $I = \frac{1}{3} I_{\min.}$  setzt ( $I_{\min.}$  = schwächste noch beobachtete Intensität). Die isotropen Temperaturfaktoren betragen für die  $0kl$ -Reflexe  $\exp[+0,04(\sin \theta/\lambda)^2]$  und  $\exp[+1,04(\sin \theta/\lambda)^2]$  für die  $hk0$ -Reflexe. Diese negativen  $B$ -Werte der isotropen Temperaturfaktoren  $\exp[-B(\sin \theta/\lambda)^2]$  ergeben sich als Gesamtwerte aus der Überlagerung von Absorption und Wärmeschwingung, bei der der Anteil der Absorption grösser ist als der thermische Anteil.

Für die Zuverlässigkeitsfaktoren

$$(R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| \div \Sigma |F_o|)$$

folgt  $R_{[100]} = 0,09_8$  und  $R_{[001]} = 0,10_1$ . Werden auch die nicht beobachteten Reflexe berücksichtigt, so wird  $R'_{[100]} = 0,12_1$  und  $R'_{[001]} = 0,11_2$ .

### Beschreibung der Struktur und Diskussion

Die Projektion der Atomschwerpunkte nach  $[100]$  und nach  $[001]$  zeigt Fig. 2, die Tabelle 4 gibt die interatomaren Abstände und die Valenzwinkel wieder.

Die die Struktur des  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  aufbauenden

Tabelle 2. Vergleich zwischen  $F_o$  und  $F_c$  der Okl-Reflexe

$hkl$	$F_c$	$F_o$	$hkl$	$F_c$	$F_o$	$hkl$	$F_c$	$F_o$	$hkl$	$F_c$	$F_o$
020	+20,6	28,6	062	+104,5	101,2	054	-78,6	78,6	076	-53,6	47,6
040	-144,5	135,2	072	-15,9	(7,3)	064	-4,6	(7,6)	086	-0,1	(8,1)
060	+22,4	14,6	082	+43,0	48,2	074	+18,9	(7,8)	096	+13,6	10,7
080	+51,8	44,5	092	-0,8	(8,1)	084	+41,4	36,0			
0,10,0	-5,5	(8,1)	0,10,2	-106,9	89,7	094	+71,9	73,0	017	-26,5	28,6
0,12,0	-10,6	(7,6)	0,11,2	+4,5	(8,1)	0,10,4	-8,1	(8,1)	027	-67,5	73,3
			0,12,2	-30,6	31,2				037	-2,4	(8,1)
011	-45,4	48,9				015	+29,6	32,3	047	+30,2	20,6
021	+54,7	49,3	013	-85,9	91,2	025	-58,7	64,9	057	+65,6	64,8
031	+116,7	114,2	023	-103,2	111,2	035	+30,7	16,5	067	+32,5	35,1
041	+52,9	54,0	033	+111,1	106,5	045	+43,9	47,5	077	+21,4	30,0
051	+19,2	26,8	043	-34,3	28,8	055	-64,6	64,3	087	-35,8	34,9
061	-39,6	33,0	053	+75,7	74,6	065	+16,5	21,4			
071	-97,0	96,5	063	+83,3	84,8	075	-39,4	36,1	008	-35,8	43,0
081	-75,8	73,6	073	-51,7	36,3	085	-77,8	65,3	018	+1,6	(8,1)
091	+17,2	(8,1)	083	+8,1	(7,9)	095	+30,6	18,0	028	+3,2	(8,1)
0,10,1	-33,2	18,3	093	-7,9	(8,1)	0,10,5	-32,5	23,2	038	-29,8	26,4
0,11,1	+69,6	67,9	0,10,3	-10,7	(8,1)				048	+31,5	34,9
0,12,1	+40,6	24,0	0,11,3	+9,1	(8,1)	006	-2,8	(7,6)	058	-60,1	63,6
						016	+92,1	93,5	068	+2,6	(7,3)
002	+9,8	(4,7)	004	+136,9	130,4	026	-13,7	13,4			
012	+97,9	97,1	014	-6,8	(6,5)	036	+81,6	88,6	019	+46,5	47,5
022	-26,9	37,2	024	+36,3	44,6	046	-3,6	(7,8)	029	-48,0	49,5
032	+39,2	44,1	034	-30,0	30,5	056	-52,0	61,5	039	-48,7	58,0
042	-40,6	48,8	044	-68,8	72,4	066	+12,8	(8,1)	049	-16,4	(6,8)
052	-42,8	52,5									

Tabelle 3. Vergleich zwischen  $F_o$  und  $F_c$  der  $hk0$ -Reflexe

$hkl$	$F_c$	$F_o$	$hkl$	$F_c$	$F_o$	$hkl$	$F_c$	$F_o$	$hkl$	$F_c$	$F_o$
200	+44,2	62,4	820	-3,5	(6,4)	350	-63,4	67,2	080	+58,4	55,6
400	+232,2	220,0				450	-3,5	(10,6)	180	-56,4	59,0
600	+36,8	40,4	130	-48,6	63,0	550	-87,4	81,2	280	+21,0	29,2
800	+104,9	93,0	230	+1,7	(6,4)	650	-71,1	74,8	380	+31,5	28,4
			330	-89,2	92,0	750	-32,6	30,8	480	+53,5	47,6
110	+92,6	90,0	430	+34,9	46,2				580	-78,1	83,8
210	+46,7	59,2	530	+5,9	(10,6)	060	-21,8	32,4	680	+14,3	21,8
310	+101,4	101,6	630	+34,5	38,2	160	+31,3	34,2			
410	-19,8	16,0	730	-77,0	78,2	260	-136,3	140,4	190	+102,3	90,8
510	+47,6	57,4	830	+38,8	48,2	360	-63,8	67,8	290	+3,4	(10,4)
610	+72,8	74,6				460	-13,6	21,2	390	+79,9	82,0
710	+79,8	80,6	040	-154,9	147,0	560	+7,9	22,8	490	-23,0	24,4
810	-2,9	(7,0)	140	+77,0	88,6	660	-92,2	90,8	590	+95,4	82,6
			240	+7,5	12,0	760	-82,6	69,4			
020	-19,2	24,4	340	-31,5	44,2				0,10,0	+11,0	14,8
120	-116,9	115,0	440	-131,3	120,0	170	-18,2	18,8	1,10,0	+5,4	(9,6)
220	+80,1	88,8	540	+57,4	65,2	270	-19,0	25,8	2,10,0	+106,0	105,6
320	+148,0	143,0	640	+2,8	(10,8)	370	-5,1	15,4	3,10,0	+15,9	11,8
420	-7,1	14,4	740	+11,6	(8,6)	470	-71,9	72,8	4,10,0	+3,8	13,6
520	-20,6	(10,4)				570	-34,3	34,0			
620	+21,6	27,6	150	-102,2	101,2	670	-40,9	51,6	1,11,0	+33,3	23,6
720	+110,9	112,0	250	-33,4	40,0				2,11,0	+12,7	17,4

Elemente sind die  $\text{SeO}_3$ -Gruppen und die Koordinationspolyeder um das Cu-Atom. Die  $\text{SeO}_3$ -Gruppe bildet eine leicht verzerrte trigonale Pyramide mit einem mittleren Abstand  $\text{Se} \leftrightarrow \text{O} = 1,76 \text{ \AA}$  und einem Valenzwinkel von der durchschnittlichen Grösse  $\text{O-Se-O} = 99,3^\circ$ . Diese Werte stimmen gut mit den Angaben überein, die von Wells & Bailey (1949) an der selenigen Säure  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  ( $\text{Se} \leftrightarrow \text{O} = 1,74 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{O-Se-O} = 100^\circ$ ) und von McCullough (1937) am Selendioxyd ( $\text{Se} \leftrightarrow \text{O} = 1,76 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{O-Se-O} = 94^\circ$ ) gefunden wurden. Die kürzesten Abstände zwischen Selen und den Sauerstoff-Atomen benachbarter  $\text{SeO}_3$ -Gruppen betragen 3,07, 3,08, 3,79  $\text{ \AA}$ , und zwischen

Selen und den Schwerpunkten von  $\text{H}_2\text{O}$  3,26, 3,57, 3,66  $\text{ \AA}$ .

Die Koordination der Cu-Atome ist  $4+1(+1)$ . Als nächste Nachbarn besitzt das Kupfer 3 O-Atome + 1  $\text{H}_2\text{O}(\text{O}_{IV})$  mit einem mittleren Abstand  $\text{Cu} \leftrightarrow \text{O}$  (bzw.  $\text{H}_2\text{O}$ ) = 1,96  $\text{ \AA}$ , die das Kupfer ungefähr in Form eines Quadrates umgeben und mit diesem fast in einer Ebene liegen. Durch zwei  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle ( $\text{O}_V$ ) wird die  $4+1(+1)$ -Koordination deutlich verzerrt oktaedrisch mit den Abständen  $\text{Cu} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} = 2,27$  und 3,21  $\text{ \AA}$  ergänzt, wobei der Valenzwinkel  $\angle \text{H}_2\text{O-Cu-H}_2\text{O} = 161,8^\circ$  beträgt. Diese 'Oktaeder' bilden in ihrer Längsrichtung parallel zur  $b$ -Achse ge-

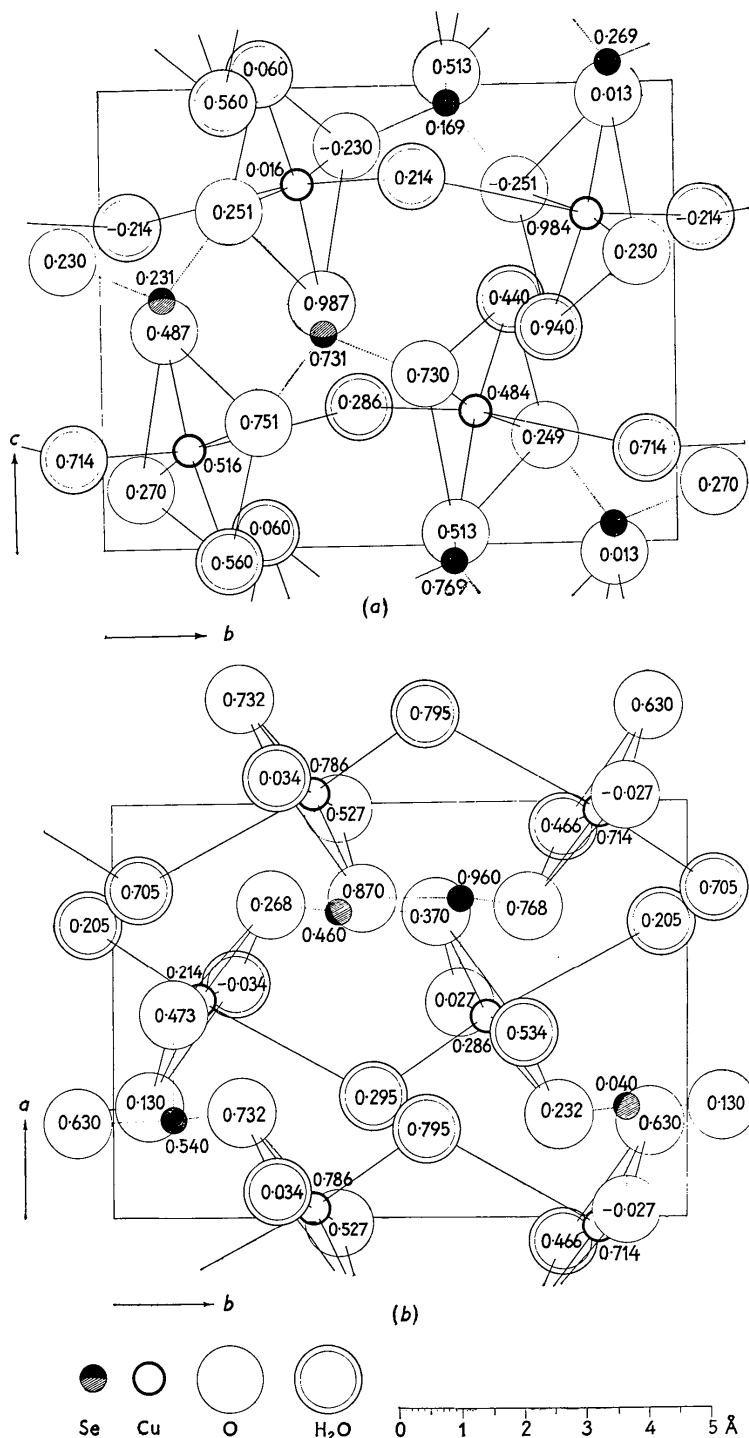


Fig. 2. Projektion der Atomschwerpunkte (a) nach [100] und (b) nach [001]. Die Koordinationspolyeder um die Cu-Atome sind mit ausgezogenen Linien, die SeO<sub>3</sub>-Gruppen punktiert dargestellt.

winkelte Ketten, wobei jedes H<sub>2</sub>O-Molekül (O<sub>V</sub>) zwei 'Oktaedern' gleichzeitig angehört ( $\angle$  Cu-H<sub>2</sub>O-Cu = 114,2°). Zum Vergleich sei der mittlere Cu  $\leftrightarrow$  O-

Abstand von 1,96 Å aufgeführt, der von Heide *et al.* (1955) im Dioptas, Cu<sub>6</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>) · 6 H<sub>2</sub>O, gefunden wurde. Eine 4+1(+1)-Koordinations um das Kupfer stell-

Tabelle 4. *Interatomare Abstände und Valenzwinkel*(Genauigkeit:  $\pm 0,05 \text{ \AA}$ )

SeO <sub>3</sub> -Gruppe				
	Se $\leftrightarrow$ O <sub>I</sub>	1,77 Å	O <sub>I</sub> -Se-O <sub>II</sub>	98,5°
	$\leftrightarrow$ O <sub>II</sub>	1,78	O <sub>II</sub> -Se-O <sub>III</sub>	96,0
	$\leftrightarrow$ O <sub>III</sub>	1,72	O <sub>III</sub> -Se-O <sub>I</sub>	103,5
	O <sub>I</sub> $\leftrightarrow$ O <sub>II</sub>	2,69	O <sub>I</sub> -O <sub>II</sub> -O <sub>III</sub>	62,4
	O <sub>II</sub> $\leftrightarrow$ O <sub>III</sub>	2,60	O <sub>II</sub> -O <sub>III</sub> -O <sub>I</sub>	60,4
	O <sub>III</sub> $\leftrightarrow$ O <sub>I</sub>	2,74	O <sub>III</sub> -O <sub>I</sub> -O <sub>II</sub>	57,2
Koordinationspolyeder um das Cu-Atom				
	Cu $\leftrightarrow$ O <sub>I'</sub>	1,98 Å	O <sub>I'</sub> -Cu-O <sub>II'</sub>	90,3°
	$\leftrightarrow$ O <sub>II'</sub>	1,97	O <sub>II'</sub> -Cu-O <sub>III'</sub>	98,0
	$\leftrightarrow$ O <sub>III'</sub>	1,94	O <sub>III'</sub> -Cu-O <sub>IV'</sub> (H <sub>2</sub> O)	88,5
	$\leftrightarrow$ O <sub>IV'</sub> (H <sub>2</sub> O)	1,94	O <sub>I'</sub> -Cu-O <sub>IV'</sub> (H <sub>2</sub> O)	84,7
	$\leftrightarrow$ O <sub>V'</sub> (H <sub>2</sub> O)	2,27	O <sub>V'</sub> (H <sub>2</sub> O)-Cu-O <sub>V''</sub> (H <sub>2</sub> O)	161,8
	$\leftrightarrow$ O <sub>V''</sub> (H <sub>2</sub> O)	3,21	Cu-O <sub>V'</sub> (H <sub>2</sub> O)-Cu''	114,2
	O <sub>I'</sub> $\leftrightarrow$ O <sub>II'</sub>	2,80	O <sub>I</sub> -O <sub>IV'</sub> (H <sub>2</sub> O)-O <sub>III'</sub>	94,8
	O <sub>II'</sub> $\leftrightarrow$ O <sub>III'</sub>	2,95		
	O <sub>III'</sub> $\leftrightarrow$ O <sub>IV'</sub> (H <sub>2</sub> O)	2,66		
	O <sub>I'</sub> $\leftrightarrow$ O <sub>IV'</sub> (H <sub>2</sub> O)	2,64		
O-O (bzw. H <sub>2</sub> O) 'Oktaederkanten' (planare 4-Koordination)	O <sub>V'</sub> (H <sub>2</sub> O) $\leftrightarrow$ O <sub>I'</sub>	3,04	O <sub>V'</sub> (H <sub>2</sub> O)-Cu-O <sub>I'</sub>	91,1
	$\leftrightarrow$ O <sub>II'</sub>	2,87	O <sub>V'</sub> (H <sub>2</sub> O)-Cu-O <sub>II'</sub>	84,8
H <sub>2</sub> O-O 'Oktaederkanten'	$\leftrightarrow$ O <sub>III'</sub>	3,18	O <sub>V'</sub> (H <sub>2</sub> O)-Cu-O <sub>III'</sub>	97,8
	$\leftrightarrow$ O <sub>IV'</sub> (H <sub>2</sub> O)	3,15	O <sub>V'</sub> (H <sub>2</sub> O)-Cu-O <sub>IV'</sub> (H <sub>2</sub> O)	96,5
	O <sub>V''</sub> (H <sub>2</sub> O) $\leftrightarrow$ O <sub>I'</sub>	3,50	O <sub>V''</sub> (H <sub>2</sub> O)-Cu-O <sub>I'</sub>	81,1
	$\leftrightarrow$ O <sub>II'</sub>	3,68	O <sub>V''</sub> (H <sub>2</sub> O)-Cu-O <sub>II'</sub>	87,1
	$\leftrightarrow$ O <sub>III'</sub>	3,78	O <sub>V''</sub> (H <sub>2</sub> O)-Cu-O <sub>III'</sub>	91,0
	$\leftrightarrow$ O <sub>IV'</sub> (H <sub>2</sub> O)	3,75	O <sub>V''</sub> (H <sub>2</sub> O)-Cu-O <sub>IV'</sub> (H <sub>2</sub> O)	90,0

Zusammenhang zwischen SeO<sub>3</sub>-Gruppe und Koordinationspolyeder um das Cu-Atom

Se-O <sub>I</sub> -Cu''	116,5°	Se-O <sub>II</sub> -Cu'''	111,4°
Se-O <sub>III</sub> -Cu'	120,6		

H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O-Kette ( $\parallel a$ )

O <sub>IV'</sub> (H <sub>2</sub> O) $\leftrightarrow$ O <sub>IV'</sub> (H <sub>2</sub> O)	3,44 Å	O <sub>IV'</sub> (H <sub>2</sub> O)-O <sub>IV'</sub> (H <sub>2</sub> O)-O <sub>IV'</sub> (H <sub>2</sub> O)	151,7°
---	--------	---	--------

Koordinationspolyeder um die H<sub>2</sub>O-Moleküle

Planare 4-Koordination	}	O <sub>IV'</sub> (H <sub>2</sub> O) $\leftrightarrow$ Cu	1,94 Å	O <sub>V'</sub> (H <sub>2</sub> O) $\leftrightarrow$ Cu	2,27 Å
		O <sub>IV'</sub> (H <sub>2</sub> O) $\leftrightarrow$ O <sub>III'</sub>	2,59	$\leftrightarrow$ Cu''	3,21
		$\leftrightarrow$ O <sub>I'</sub>	2,69	O <sub>V'</sub> (H <sub>2</sub> O) $\leftrightarrow$ O <sub>II'</sub>	2,69
		$\leftrightarrow$ O <sub>II'</sub>	2,66	$\leftrightarrow$ O <sub>III'</sub>	3,18
		$\leftrightarrow$ O <sub>I''</sub>	2,64	$\leftrightarrow$ O <sub>I'</sub>	3,50
	}	O <sub>IV'</sub> (H <sub>2</sub> O) $\leftrightarrow$ O <sub>V'</sub> (H <sub>2</sub> O)	2,88	O <sub>V'</sub> (H <sub>2</sub> O) $\leftrightarrow$ O <sub>IV''</sub> (H <sub>2</sub> O)	2,88
		$\leftrightarrow$ O <sub>V'</sub> (H <sub>2</sub> O)	3,15	$\leftrightarrow$ O <sub>IV'</sub> (H <sub>2</sub> O)	3,15
		$\leftrightarrow$ O <sub>V''</sub> (H <sub>2</sub> O)	3,75		
		$\leftrightarrow$ O <sub>IV'</sub> (H <sub>2</sub> O)	3,44	(H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O-Kette parallel $a$ )	

ten z. B. Simerská (1954) und Mazzi (1955) im  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  unabhängig voneinander fest.

Zwischen den SeO<sub>3</sub>-Gruppen und den Cu-Koordinationspolyedern besteht folgender Zusammenhang: Die drei Sauerstoff-Atome der planaren 4-Koordination um das Cu-Atom gehören drei verschiedenen SeO<sub>3</sub>-Gruppen an, wobei die durchschnittliche Winkelgrösse  $\angle \text{Se-O-Cu} = 116,2^\circ$  beträgt. Die H<sub>2</sub>O-Moleküle (O<sub>IV'</sub>), die die vierte Koordinationsstelle um das Kupfer besetzen, bilden untereinander gewinkelte H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O-Ketten (H<sub>2</sub>O  $\leftrightarrow$  H<sub>2</sub>O = 3,44 Å,  $\angle \text{H}_2\text{O-H}_2\text{O-H}_2\text{O} = 151,7^\circ$ ) die sich in Richtung der  $a$ -Achse erstrecken.

Das H<sub>2</sub>O-Molekül O<sub>IV'</sub> hat als nächsten Nachbarn ein Cu-Atom (Cu  $\leftrightarrow$  H<sub>2</sub>O = 1,94 Å) und ist planar

von 4 O-Atomen mit einem mittleren Abstand von O  $\leftrightarrow$  H<sub>2</sub>O = 2,65 Å nahezu quadratisch umgeben; die nächsten H<sub>2</sub>O  $\leftrightarrow$  H<sub>2</sub>O-Abstände betragen 2,88 bis 3,75 Å. Um das H<sub>2</sub>O-Molekül O<sub>V'</sub> befinden sich in unregelmässiger Koordination 2 Cu (2,27 und 3,21 Å), 3 O-Atome (2,69, 3,18 und 3,50 Å) und 2 H<sub>2</sub>O-Moleküle (2,88 und 3,15 Å).

Im Rahmen der Genauigkeit der Abstandsbestimmungen lassen die H<sub>2</sub>O  $\leftrightarrow$  O-Abstände von 2,59 bis 2,69 Å eine Wasserstoffbrückenbindung vermuten, die in der Grössenordnung von OH  $\leftrightarrow$  O = 2,54 Å, gefunden im KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, bis 2,76 Å, gefunden im Eis, zu erwarten ist (Pauling, 1952). Für im CuSeO<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O vorliegende Wasserstoffbrücken spricht auch der kurze Cu  $\leftrightarrow$  O<sub>IV'</sub>(H<sub>2</sub>O)-Abstand (1,94 Å) in der, das

Cu-Atom umgebenden, planaren 4-er Gruppe (3 O+1 H<sub>2</sub>O).

Das CuSeO<sub>3</sub>.2 H<sub>2</sub>O ist vom strukturellen Standpunkte aus als  $\frac{2}{\infty}[\text{Cu}^{4+1(+1)}\text{Se}^{[3]}\text{O}_3.\text{H}_2\text{O}].\text{H}_2\text{O}$  zu formulieren.

Herrn Prof. Dr J. Zemann gilt mein aufrichtigster Dank für viele klärende Diskussionen und wertvolle Hinweise. Fr. M. Binder danke ich für ihre Hilfe bei den numerischen Berechnungen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte in dankenswerter Weise dem Institut apparative Hilfsmittel zur Verfügung.

#### Literatur

- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, I. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
- BLOCK, H. & AHLFELD, F. (1937). *Z. prakt. Geol.* **45**, 9.
- DES CLOIZEAUX, A. & DAMOUR, A. (1881). *Bull. Soc. franç. Minér.* **4**, 51, 164.
- FRIEDEL, CH. & SARASIN, E. (1881). *Bull. Soc. franç. Minér.* **4**, 176, 225.
- GEILMANN, W. & WRIGGE, F. W. (1931). *Z. anorg. Chem.* **197**, 375.
- HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.
- HEIDE, H. G., BOLL-DORNBERGER, K., THILO, E. & THILO, E. M. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 425.
- MCCULLOUGH, D. J. (1937). *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 789.
- MAZZI, F. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 137.
- NILSON, L. F. (1879). *Bull. Soc. chim. Fr.* **21**, 255.
- PALACHE, CH. (1937a). *Amer. Min.* **22**, 790.
- PALACHE, CH. (1937b). *Amer. Min.* **22**, 1123.
- PAULING, L. (1952). *The Nature of the Chemical Bond*. London: Oxford University Press.
- PAULING, L. & SHERMAN, J. (1932). *Z. Kristallogr.* **81**, 1.
- SIMERSKÁ, M. (1954). *Czechosl. J. Phys.* **4**, 3.
- WELLS, A. F. & BAILEY, M. (1949). *J. Chem. Soc.* p.1282.

*Acta Cryst.* (1958). **11**, 383

## A Neutron Diffraction Study of Pentaerythritol

BY JAN HVOSLEF

*Universitetets Kjemiske Institutt, Blindern, Oslo, Norway  
and Joint Establishment for Nuclear Energy Research, Kjeller, Norway*

(Received 16 October 1957)

Neutron diffraction measurements of *hk0* and *00l* reflexions of pentaerythritol with H and D in the hydroxy group reveal an ordered distribution of these atoms. The O-H and O-D distances are 0.94 Å and the C-O-H angle is 110°. A Fourier synthesis, based upon the difference between the two sets of amplitudes, shows anisotropy of the thermal vibration for the hydroxy hydrogens. No such anisotropy is found for the other atoms in the projection on (001).

### Introduction

While the general features of the crystal structure of pentaerythritol C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>4</sub> are well known from the work of Llewellyn, Cox & Goodwin (1937) and Nitta & Watanabé (1938), the hydrogen positions remained undetermined. This compound presents an example of hydrogen bonding between the oxygen atoms of an aliphatic alcohol, where each oxygen atom is linked to two other oxygens, the bond lengths being equal. For the position of the hydroxy hydrogen, four possibilities had to be considered:

- I The H atom is closer to the oxygen O<sub>1</sub> at (*x*, *y*, *z*) than to O<sub>2</sub> at (*y*,  $\bar{x}$ ,  $\bar{z}$ ) (see Fig. 4).
- II The H atom is closer to O<sub>2</sub> than to O<sub>1</sub>.
- III Two half-hydrogens are placed between O<sub>1</sub> and O<sub>2</sub>, constituting a disordered structure similar to that reported for heavy ice (Peterson & Levy, 1957).
- IV The H atom has the same distance from both oxygen atoms.

A neutron diffraction study was started in the hope that in the projection on (001) it would be possible to obtain full resolution of all peaks except the methylene hydrogens. The position of the hydroxy hydrogen would then also be obscured by the neighbouring atoms (see Fig. 4), but this problem could be taken care of by isomorphous replacement of H by D. It may be assumed that this substitution would produce no noticeable change in the parameters. By this procedure it was possible to take advantage of the large difference in scattering amplitude for neutrons between H and D, namely  $b_{\text{H}} = -0.378 \times 10^{-12}$  cm. and  $b_{\text{D}} = 0.65 \times 10^{-12}$  cm., respectively. The corresponding values for C and O are  $0.66 \times 10^{-12}$  cm. and  $0.58 \times 10^{-12}$  cm.

The procedure of this investigation was first to establish the approximate co-ordinates of the atoms by means of the  $F^{\text{H}}$  data\*. Secondly, the  $F^{\text{D}}$  data

\* Abbreviations:  $F^{\text{H}} = F_{hk0}$  of C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>4</sub> and  $F^{\text{D}} = F_{hk0}$  of C(CH<sub>2</sub>OD)<sub>4</sub>.