

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 $a = 6.671$, $b = 9.193$, $c = 7.384$ 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 $3\text{O} + 1\text{H}_2\text{O}$ with $\text{Cu} \leftrightarrow \text{O}$ (or H_2O) = 1.96 Å; two more H_2O neighbours ($\text{Cu} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} = 2.27$ and 3.21 Å) complete the distorted octahedron. These 'octahedra' are linked by H_2O 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 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 CuSO_4 -Lösung wurde mit der theoretischen Menge einer K_2SeO_3 -Lösung versetzt und im Autoklaven 15 Stunden bei 125°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: 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

$$a = 6,671 \pm 0,01_0, \quad b = 9,193 \pm 0,01_0, \quad c = 7,384 \pm 0,01_0 \text{ \AA.}$$

Das sich daraus ergebende Achsenverhältnis $a:1:c = 0,725_6:1:0,803_2$ stimmt mit den morphologischen Werten ($0,7274:1:0,7998$) 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 $d_r = 3,32_2$ g.cm.⁻³; dieser Wert steht in guter Übereinstimmung zu der experimentell bestimmten Dichte $d_4^{25} = 3,312 \pm 0,002$ 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 $P2_12_12_1-D_2^2$. 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:

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

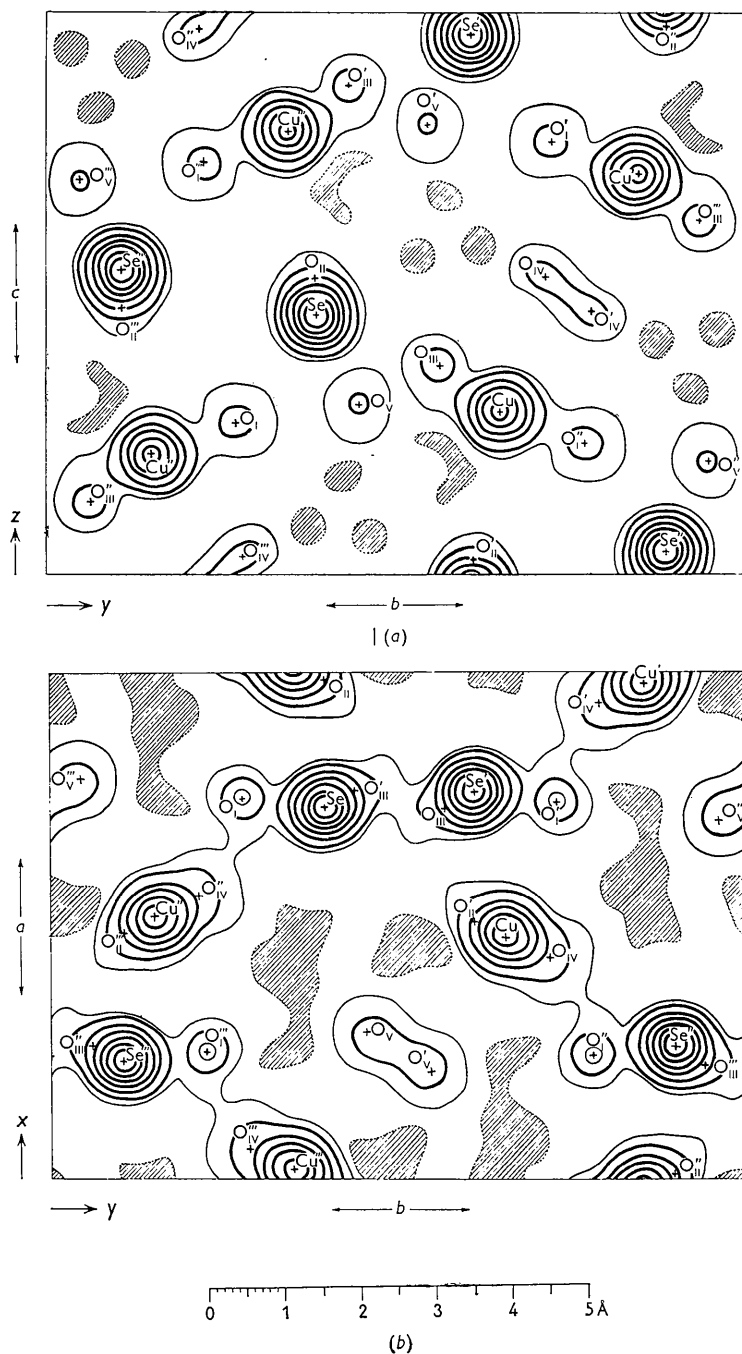


Fig. 1. Absolute Fourier-Projektion (a) nach [100] und (b) nach [001]. Die Hörschichtlinien sind stark von 10 zu 10 $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-2}$ und dünn für 5 $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-2}$ gezeichnet. Gebiete scheinbar negativer Elektronendichte schraffiert. F_{000} theoretisch eingeführt; der Konvergenzfaktor für die F_o 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 Atomstreuurve für Cu^{2+} aus den Angaben für 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 O^{3-} zugrunde gelegt. Bei den H_2O -Molekülen blieben die Wasserstoffe unberücksichtigt. Die entsprechenden Streuvermögen wurden der Arbeit von Berghuis *et al.* (1955) entnommen (für 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° -Fourier-Projektion, bei der dem Vorzeichen nach nur eindeutig gesicherte F_o -Werte Verwendung fanden (bei der Ermittlung der Vorzeichen wurde nur das arithmetische 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°) gerechnet, in deren Projektionen zusätzliche 'peaks' auftraten, die sich den Sauerstoffen (als O und H_2O) zuordnen lassen. Bei schrittweiser Verfeinerung konnten alle Atome gefunden werden. Als letzte Verfeinerung wurde eine 6° -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 O_{II} hin-

sichtlich seines z -Parameters war aus den Projektionen nach [100] wegen Überlagerung von Se und 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 0,11₀ für die Annahme $z(\text{O}_{II}) = z(\text{Se})$ auf 0,09₈ 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
O_I	0,251	0,222	0,732
O_{II}	0,987	0,392	0,527
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 O_I , O_{II} und 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 hkl -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

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

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	019	+46,5	47,5
012	+97,9	97,1	014	-6,8	(6,5)	036	+81,6	88,6	029	-48,0	49,5
022	-26,9	37,2	024	+36,3	44,6	046	-3,6	(7,8)	039	-48,7	58,0
032	+39,2	44,1	034	-30,0	30,5	056	-52,0	61,5	049	-16,4	(6,8)
042	-40,6	48,8	044	-68,8	72,4	066	+12,8	(8,1)			
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 SeO_3 -Gruppen und die Koordinationspolyeder um das Cu-Atom. Die 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 $\text{O}-\text{Se}-\text{O} = 99,3^\circ$. Diese Werte stimmen gut mit den Angaben überein, die von Wells & Bailey (1949) an der selenigen Säure H_2SeO_3 ($\text{Se} \leftrightarrow \text{O} = 1,74 \text{ \AA}$, $\angle \text{O}-\text{Se}-\text{O} = 100^\circ$) und von McCullough (1937) am Selenioxyd ($\text{Se} \leftrightarrow \text{O} = 1,76 \text{ \AA}$, $\angle \text{O}-\text{Se}-\text{O} = 94^\circ$) gefunden wurden. Die kürzesten Abstände zwischen Selen und den Sauerstoff-Atomen benachbarter SeO_3 -Gruppen betragen 3,07, 3,08, 3,79 \AA , und zwischen

Selen und den Schwerpunkten von H_2O 3,26, 3,57, 3,66 \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. H_2O) = 1,96 \AA , die das Kupfer ungefähr in Form eines Quadrates umgeben und mit diesem fast in einer Ebene liegen. Durch zwei H_2O -Moleküle (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 \AA ergänzt, wobei der Valenzwinkel $\angle \text{H}_2\text{O}-\text{Cu}-\text{H}_2\text{O} = 161,8^\circ$ beträgt. Diese 'Oktaeder' bilden in ihrer Längsrichtung parallel zur b -Achse ge-

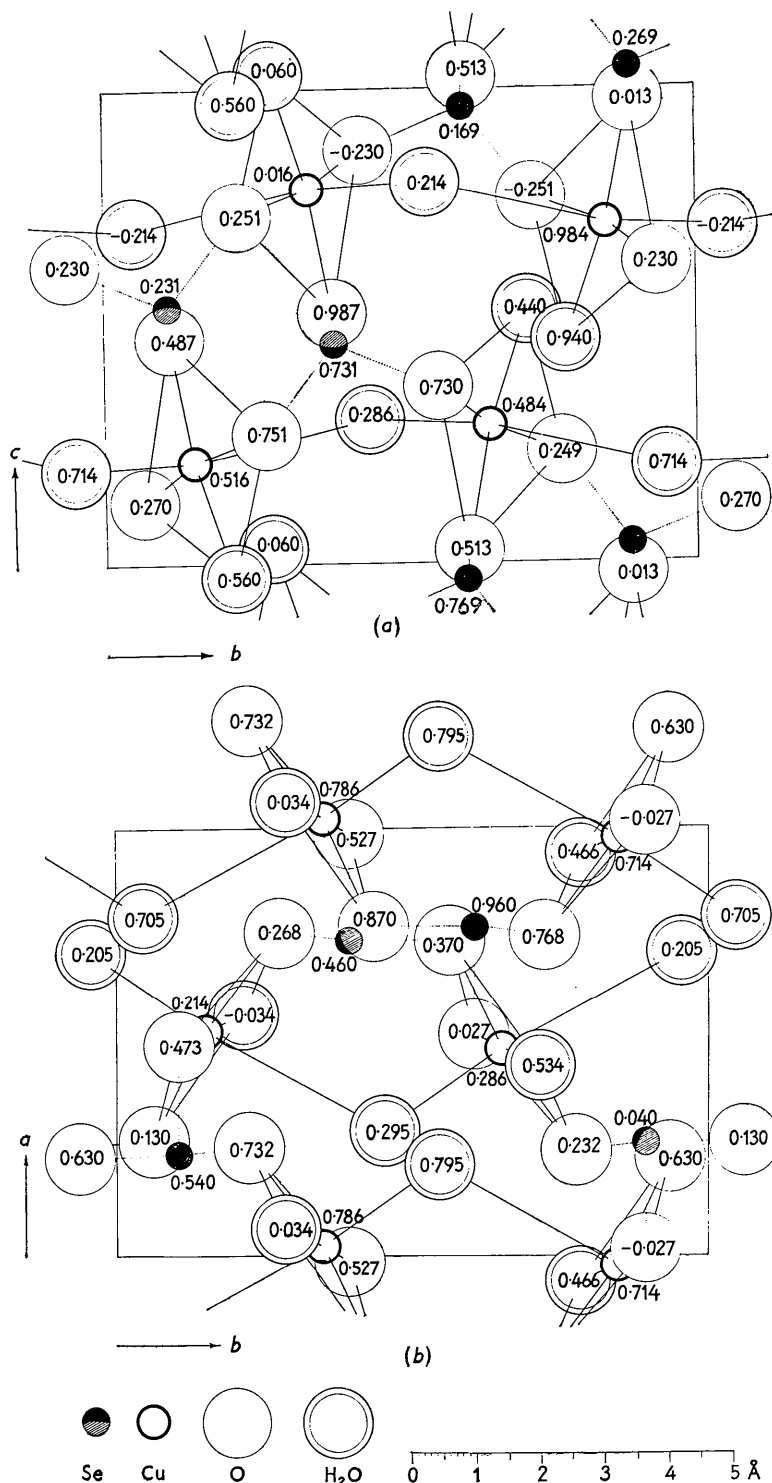


Fig. 2. Projektion der Atom Schwerpunkte (a) nach [100] und (b) nach [001]. Die Koordinationspolyeder um die Cu-Atome sind mit ausgezogenen Linien, die SeO₃-Gruppen punktiert dargestellt.

winkelte Ketten, wobei jedes H₂O-Molekül (O_V) zwei 'Oktaedern' gleichzeitig angehört (\angle Cu-H₂O-Cu = 114,2°). Zum Vergleich sei der mittlere Cu ↔ O-

Abstand von 1,96 Å aufgeführt, der von Heide *et al.* (1955) im Dioptas, Cu₆(Si₆O₁₈) · 6 H₂O, gefunden wurde. Eine 4+1(+1)-Koordinations um das Kupfer stell-

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

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

Zusammenhang zwischen SeO₃-Gruppe und Koordinationspolyeder um das Cu-Atom

Se-O _I -Cu''	116,5°	Se-O _{II} -Cu'''	111,4°
Se-O _{III} -Cu'	120,6		

H₂O-H₂O-Kette ($\parallel a$)

O _{IV'} (H ₂ O) \leftrightarrow O _{IV'} (H ₂ O)	3,44 \AA	O _{IV'} (H ₂ O)-O _{IV'} (H ₂ O)-O _{IV'} (H ₂ O)	151,7°
---	--------------------	---	--------

Koordination um die H₂O-Moleküle

Planare 4-Koordination	}	O _{IV'} (H ₂ O) \leftrightarrow Cu	1,94 \AA	O _{V'} (H ₂ O) \leftrightarrow Cu	2,27 \AA
		O _{IV'} (H ₂ O) \leftrightarrow O _{III'}	2,59	\leftrightarrow Cu''	3,21
		\leftrightarrow O _{I'}	2,69	O _{V'} (H ₂ O) \leftrightarrow O _{II'}	2,69
		\leftrightarrow O _{III'}	2,66	\leftrightarrow O _{III'}	3,18
		\leftrightarrow O _{I'}	2,64	\leftrightarrow O _{I'}	3,50
	}	O _{IV'} (H ₂ O) \leftrightarrow O _{V'} (H ₂ O)	2,88	O _{V'} (H ₂ O) \leftrightarrow O _{IV'} (H ₂ O)	2,88
		\leftrightarrow O _{V'} (H ₂ O)	3,15	\leftrightarrow O _{IV'} (H ₂ O)	3,15
		\leftrightarrow O _{V'} (H ₂ O)	3,75		
		\leftrightarrow O _{IV'} (H ₂ O)	3,44		
			3,44 (H ₂ O-H ₂ 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 SeO₃-Gruppen und den Cu-Koordinationspolyedern besteht folgender Zusammenhang: Die drei Sauerstoff-Atome der planaren 4-Koordination um das Cu-Atom gehören drei verschiedenen SeO₃-Gruppen an, wobei die durchschnittliche Winkelgrösse $\angle \text{Se-O-Cu} = 116,2^\circ$ beträgt. Die H₂O-Moleküle (O_{IV'}), die die vierte Koordinationsstelle um das Kupfer besetzen, bilden untereinander gewinkelte H₂O-H₂O-Ketten (H₂O \leftrightarrow H₂O = 3,44 \AA , $\angle \text{H}_2\text{O-H}_2\text{O-H}_2\text{O} = 151,7^\circ$) die sich in Richtung der a -Achse erstrecken.

Das H₂O-Molekül O_{IV'} hat als nächsten Nachbarn ein Cu-Atom (Cu \leftrightarrow H₂O = 1,94 \AA) und ist planar

von 4 O-Atomen mit einem mittleren Abstand von O \leftrightarrow H₂O = 2,65 \AA nahezu quadratisch umgeben; die nächsten H₂O \leftrightarrow H₂O-Abstände betragen 2,88 bis 3,75 \AA . Um das H₂O-Molekül O_{V'} befinden sich in unregelmässiger Koordination 2 Cu (2,27 und 3,21 \AA), 3 O-Atome (2,69, 3,18 und 3,50 \AA) und 2 H₂O-Moleküle (2,88 und 3,15 \AA).

Im Rahmen der Genauigkeit der Abstandsbestimmungen lassen die H₂O \leftrightarrow O-Abstände von 2,59 bis 2,69 \AA eine Wasserstoffbrückenbindung vermuten, die in der Grössenordnung von OH \leftrightarrow O = 2,54 \AA , gefunden im KH₂PO₄, bis 2,76 \AA , gefunden im Eis, zu erwarten ist (Pauling, 1952). Für im CuSeO₃ · 2H₂O vorliegende Wasserstoffbrücken spricht auch der kurze Cu \leftrightarrow O_{IV'}(H₂O)-Abstand (1,94 \AA) in der, das

Cu-Atom umgebenden, planaren 4-er Gruppe (3 O+1 H₂O).

Das CuSeO₃·2 H₂O ist vom strukturellen Standpunkte aus als $\frac{3}{\infty}[\text{Cu}^{4+1(+1)}\text{Se}^{6+3}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu formulieren.

Herrn Prof. Dr J. Zemann gilt mein aufrichtigster Dank für viele klärende Diskussionen und wertvolle Hinweise. Frl. 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(CH₂OH)₄ 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 O₁ at (x, y, z) than to O₂ at (y, \bar{x}, \bar{z}) (see Fig. 4).
- II The H atom is closer to O₂ than to O₁.
- III Two half-hydrogens are placed between O₁ and O₂, 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 0.66×10^{-12} cm. and 0.58×10^{-12} cm.

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

* Abbreviations: $F^{\text{H}} = F_{hk0}$ of C(CH₂OH)₄ and $F^{\text{D}} = F_{hk0}$ of C(CH₂OD)₄.