

**PbCu<sub>3</sub>(OH)(NO<sub>3</sub>)(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · ½H<sub>2</sub>O und  
Pb<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:  
Synthese und Kristallstrukturuntersuchung**

**Herta Effenberger**

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

(Eingegangen 28. Juni 1985. Angenommen 29. Oktober 1985)

PbCu<sub>3</sub>(OH)(NO<sub>3</sub>)(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · ½H<sub>2</sub>O and Pb<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:  
*Synthesis and Crystal Structure*

Crystals of PbCu<sub>3</sub>(OH)(NO<sub>3</sub>)(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · ½H<sub>2</sub>O [ $a = 7.761(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.478(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.514(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 66.94(2)^\circ$ ,  $\beta = 69.83(2)^\circ$ ,  $\gamma = 81.83(2)^\circ$ , space group P  $\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ] and Pb<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [ $a = 5.884(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.186(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.371(4) \text{ \AA}$ , space group Cmc 2<sub>1</sub>,  $Z = 4$ ] were synthesized under hydrothermal conditions. Their crystal structures were refined with three-dimensional X-ray data to  $R_w = 0.033$  resp. 0.055. In PbCu<sub>3</sub>(OH)(NO<sub>3</sub>)(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · ½H<sub>2</sub>O the Cu atoms are [4 + 1] and [4 + 2] coordinated and via SeO<sub>3</sub> groups a three-dimensional atomic arrangement is built up. In Pb<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> there are  $\frac{2}{3}$  [Pb<sub>2</sub>Cu<sup>[4]</sup><sub>3</sub>O<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] sheets, which are connected only via Pb—O bonds ranging from 2.98 Å to 3.16 Å.

[*Keywords:* PbCu<sub>3</sub>(OH)(NO<sub>3</sub>)(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · ½H<sub>2</sub>O; Pb<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
*Crystal structure; Crystal chemistry*]

### Einleitung

Bei der Synthese von Pb(II)—Cu(II)-Seleniten in oxidierendem Milieu gelang die Darstellung zweier neuer kristalliner Phasen. Ihre chemische Zusammensetzung wurde durch Kombination von Elektronenstrahl-Mikrosondenuntersuchungen in Verbindung mit Kristallstrukturuntersuchungen gefunden.

### Experimentelles und Strukturuntersuchung

Für die Untersuchung im System PbO—CuO—SeO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O bei Anwesenheit von Nitrationen (oxidierendes Milieu) wurden mit „Teflon“ ausgekleidete

Stahlautoklaven mit einem Reaktionsraum von  $\sim 6 \text{ cm}^3$  verwendet. Jeweils 2 g eines äquimolaren Gemenges bestehend aus  $\text{Pb}_3\text{O}_4/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O} + \text{SeO}_2 \pm \text{HNO}_3$  wurden eingesetzt, mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf 80% gefüllt und die verschlossenen Autoklaven bei Temperaturen zwischen 423 (10) K und 503 (10) K 48 Stunden erhitzt. Nach einer Abkühlzeit von etwa 12 Stunden konnte das Auftreten folgender Reaktionsprodukte in Kristallen mit einer Korngröße bis zu wenigen Zehntel mm beobachtet werden (z. T. neue Phasen):  $\text{Cu}(\text{SeO}_3)\text{-II}$  (Raumgruppe  $\text{Pcab}$ ),  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SeO}_3)\text{-I}$  und  $\text{II}$  (Raumgruppen  $\text{P2}_13$  und  $\text{P2}_1/n$ ),  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_3\text{-II}$  (Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ ),  $\text{Cu}_3(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$  (Raumgruppe  $\text{P2}_1$ ),  $\text{PbCu}_3(\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{SeO}_3)_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$ . Die Mengenverhältnisse der einzelnen entstandenen Phasen variieren bei einzelnen Synthesansätzen relativ stark.

Die Kristalle von  $\text{PbCu}_3(\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{SeO}_3)_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  sind hellgrün gefärbt, durchsichtig, etwa isometrisch ausgebildet und sehr flächenreich.  $\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$  bildet dunkelgrüne, ebenfalls durchsichtige, plättchenförmige Kristalle mit einer ausgezeichneten Spaltbarkeit parallel  $\{001\}$ . Es ist zu bemerken, daß die Kristalle dieser Verbindung praktisch immer starke Fehlordnungen aufweisen. Es treten Verwachsungen der einzelnen Kristallindividuen parallel (001) auf. Erst nach zahlreichen röntgenographischen Voruntersuchungen (*Weissenberg*-Filmmethode) wurde ein für die Strukturuntersuchung hinreichend geeigneter Kristall gefunden.

Tabelle 1. *Kristalldaten, Meßbedingungen für die Röntgenbeugungsintensitäten und R-Werte der Strukturverfeinerungen*

Formel	$\text{PbCu}_3(\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{SeO}_3)_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$
$a[\text{Å}]$	7.761 (3)	5.884 (2)
$b[\text{Å}]$	9.478 (4)	12.186 (3)
$c[\text{Å}]$	9.514 (4)	19.371 (4)
$\alpha[^\circ]$	66.94 (2)	
$\beta[^\circ]$	69.83 (2)	
$\gamma[^\circ]$	81.83 (2)	
$V[\text{Å}^3]$	604.3	1 388.8
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1} - \text{C}_i^1$	$\text{Cmc2}_1 - \text{C}_{2v}^{12}$
Z	2	4
$\mu(\text{MoK}_\alpha)[\text{cm}^{-1}]$	273	446
$\rho_{\text{rönt}}[\text{g cm}^{-3}]$	4.76	6.85
Kristallgröße $[\text{mm}^3]$	$0.07 \times 0.09 \times 0.11$	$0.12 \times 0.10 \times 0.02$
Strahlung	MoK $_\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator	
Reflexmessung	$2\theta/\omega$ -scan, Schrittweite $0.03^\circ$ , $2\theta_{\text{max}} = 70^\circ$	
Meßzeit	0.5 s bis 1.5 s pro Schritt	
Schritte/Reflex	40	50
Reflexe		
gemessen	9 386	3 628
symmetrieunabhängige	5 243	1 687
$F_o > 3\sigma(F_o)$ , verfeinert	4 342	1 374
Variable	203	97
R	0.042	0.070
$R_w$	$0.033 (w = 1/\sigma_F^2)$	$0.055 (w = 1.17/\sigma_F^2)$

Die röntgenographischen Messungen erfolgten mit einem Vierkreiseinkristalldiffraktometer AED 2 (STOE & CIE, Darmstadt, Bundesrepublik Deutschland); sämtliche Berechnungen wurden mit dem Programmsystem STRUCSY (STOE & CIE, Darmstadt, Bundesrepublik Deutschland) bzw. SHELX-76 [1] mit einem Rechner ECLIPSE S/140 durchgeführt. Für Details betreffend die Messung sowie für die Gittermetrik vgl. Tab. 1. Die Absorption wurde jeweils entsprechend der Kristallgestalt berücksichtigt; es erfolgten weiters Korrekturen für die Lorentz- und Polarisations Effekte in der üblichen Weise.

Die Bestimmung der Atompositionen von Pb, Cu und Se gelang für beide Substanzen anhand direkter Methoden. Die Atomkoordinaten für O und N wurden aus Fourier- und Differenzfouriersumationen gefunden. Die Sauerstoffatome wurden generell wie folgt bezeichnet: Sauerstoffatom der OH-Gruppe: O<sub>h</sub>, Sauerstoffatom des H<sub>2</sub>O-Moleküls: O<sub>w</sub>, Sauerstoffatome der NO<sub>3</sub>-Gruppe: O<sub>n</sub>; bei der Numerierung entspricht die erste Stelle der Nummer des Se- bzw. N-Atoms in der jeweiligen SeO<sub>3</sub>- bzw. NO<sub>3</sub>-Gruppe. Die Streukurven für neutrale Atome

Tabelle 2. Strukturparameter für PbCu<sub>3</sub>(OH)(NO<sub>3</sub>)(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · ½H<sub>2</sub>O und Pb<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen in Klammern.  $ATF = \exp[-2\pi^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^*]$

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
PbCu <sub>3</sub> (OH)(NO <sub>3</sub> )(SeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 1/2H <sub>2</sub> O									
Pb	0,46864(4)	0,44251(3)	0,23745(3)	0,0205(1)	0,0212(1)	0,0215(1)	0,0031(1)	-0,0111(1)	-0,0071(1)
Cu(1)	0	0	0	0,0109(4)	0,0132(4)	0,0113(5)	0,0012(3)	-0,0056(3)	-0,0018(3)
Cu(2)	0	1/2	1/2	0,0208(5)	0,0179(5)	0,0118(5)	0,0101(4)	-0,0027(4)	-0,0005(4)
Cu(3)	0,3655(1)	-0,1167(1)	0,0958(1)	0,0114(3)	0,0148(3)	0,0171(4)	0,0020(2)	-0,0082(3)	-0,0065(3)
Cu(4)	0,4403(1)	0,0257(1)	0,3547(1)	0,0181(3)	0,0175(3)	0,0135(4)	0,0067(3)	-0,0104(3)	-0,0077(3)
N	0,4941(6)	0,0507(5)	0,8145(6)	0,015(2)	0,025(2)	0,018(2)	0,003(2)	-0,008(2)	-0,012(2)
O <sub>h</sub>	0,8235(9)	0,2374(8)	0,3831(9)	0,026(3)	0,036(3)	0,028(4)	-0,005(3)	-0,009(3)	-0,006(3)
O <sub>w</sub> (1)	0,1954(10)	0,8395(8)	0,4856(8)	0,054(4)	0,055(4)	0,029(3)	-0,022(4)	-0,021(3)	0,001(3)
O <sub>w</sub> (2)	0,8705(14)	0,3891(9)	0,3487(10)	0,121(8)	0,041(4)	0,052(5)	-0,031(5)	-0,036(5)	-0,009(3)
O <sub>n</sub> (3)	0,7875(12)	0,2296(9)	0,2776(9)	0,072(5)	0,053(4)	0,036(4)	-0,009(4)	-0,031(4)	-0,009(5)
Se(1)	0,1230(1)	0,6444(1)	0,1091(1)	0,0122(2)	0,0128(2)	0,0145(5)	0,0001(2)	-0,0065(2)	-0,0040(2)
O(11)	0,3027(7)	0,5411(5)	0,0370(6)	0,020(2)	0,019(2)	0,022(3)	0,005(2)	-0,006(2)	-0,011(2)
O(12)	0,2004(6)	-0,1709(5)	0,0059(5)	0,013(2)	0,014(2)	0,014(2)	0,003(1)	-0,008(2)	-0,003(2)
O(13)	0,8351(7)	0,3845(5)	0,7166(6)	0,021(2)	0,023(2)	0,013(2)	0,002(2)	-0,007(2)	-0,005(2)
Se(2)	0,2376(1)	0,2313(1)	0,0895(1)	0,0121(2)	0,0145(2)	0,0135(3)	0,0032(2)	-0,0081(2)	-0,0054(2)
O(21)	0,3066(7)	0,2037(5)	0,2501(6)	0,031(3)	0,021(2)	0,017(2)	0,009(2)	-0,019(2)	-0,009(2)
O(22)	0,4397(6)	0,2734(5)	-0,0658(6)	0,017(2)	0,014(2)	0,018(2)	0,001(2)	-0,005(2)	-0,006(2)
O(23)	0,8123(6)	0,9487(5)	0,8823(6)	0,011(2)	0,015(2)	0,021(2)	0,004(1)	-0,010(2)	-0,008(2)
Se(3)	0,1599(1)	0,1541(1)	0,6097(1)	0,0117(2)	0,0165(2)	0,0120(3)	0,0030(2)	-0,0074(2)	-0,0037(2)
O(31)	0,3865(6)	0,1025(5)	0,3313(6)	0,017(2)	0,023(2)	0,015(2)	0,009(2)	-0,011(2)	-0,009(2)
O(32)	0,1535(6)	0,1381(5)	0,7938(5)	0,014(2)	0,019(2)	0,012(2)	0,002(2)	-0,008(2)	-0,005(2)
O(33)	0,1911(7)	0,3450(5)	0,5107(6)	0,017(2)	0,017(2)	0,020(2)	0,008(2)	-0,001(2)	-0,002(2)
O <sub>w</sub> H	0,495(2)	0,570(2)	0,435(2)	0,061(10)	0,074(11)	0,052(10)	0,000(9)	-0,028(8)	-0,032(6)

\* Position nur zu 1/2 besetzt

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Pb <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>									
Pb(1)	0	0,4634(1)	0,0000*	0,038(1)	0,025(1)	0,020(1)	0	0	0,000(1)
Pb(2)	0	0,7660(1)	0,2978(1)	0,035(1)	0,021(1)	0,019(1)	0	0	0,000(1)
Cu(1)	0	0,6141(3)	0,1465(4)	0,041(2)	0,022(1)	0,024(2)	0	0	-0,001(2)
Cu(2)	0,2491(6)	0,3630(2)	0,1462(4)	0,024(1)	0,026(1)	0,022(1)	0,000(1)	-0,002(1)	-0,002(2)
O(1)	0	0,770(2)	0,173(2)	0,033(17)	0,011(9)	0,047(21)	0	0	0,019(11)
O(2)	0	0,457(2)	0,118(1)	0,013(13)	0,047(14)	0,005(9)	0	0	0,012(10)
Se(1)	0	0,7661(3)	0,0097(3)	0,029(3)	0,023(2)	0,018(2)	0	0	-0,002(1)
O(11)	0	0,643(2)	0,052(2)	0,069(22)	0,012(10)	0,037(18)	0	0	0,013(13)
O(12)	0,222(4)	0,828(1)	0,046(2)	0,050(15)	0,017(8)	0,062(17)	-0,017(8)	0,035(13)	-0,005(9)
Se(2)	0	0,4607(3)	0,2855(3)	0,035(3)	0,018(2)	0,018(2)	0	0	-0,001(1)
O(21)	0	0,586(3)	0,245(2)	0,050(22)	0,060(18)	0,016(13)	0	0	0,004(14)
O(22)	0,232(3)	0,403(1)	0,244(1)	0,018(9)	0,042(9)	0,010(8)	0,014(8)	0,008(8)	0,011(7)
N(1)	0	0,133(2)	0,348(1)						
O <sub>w</sub> (11)	0	0,191(3)	0,295(2)	$U_{seo} = 0,060(6)$					
O <sub>w</sub> (12)	0,183	0,109(2)	0,377(1)						
N(2)	0	0,101(2)	-0,048(2)						
O <sub>w</sub> (21)	0	0,047(3)	0,007(2)	$U_{soo} = 0,056(6)$					
O <sub>w</sub> (22)	0,183	0,130(2)	-0,075(1)						

\* invariant (Definition des Ursprungs der Elementarzelle)

sowie die Werte für die anomale Dispersion wurden [2] entnommen und die sekundäre isotrope Extinktion entsprechend [3] berücksichtigt. Die letztlich erzielten  $R$ -Werte sind in Tab. 1 aufgenomen. Die Strukturparameter für die beiden Verbindungen sind in Tab. 2 angegeben.

Im  $\text{PbCu}_3(\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{SeO}_3)_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  kann die Punktlage des  $\text{O}_w$ -Atoms maximal zur Hälfte besetzt sein, da sich sonst ein interatomarer Abstand  $\text{O}_w-\text{O}_w = 1.42 \text{ \AA}$  ergäbe. Ob das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül statistisch verteilt ist, oder ob durch Ordnung eine Symmetrierniedrigung nach P1 auftritt bzw. ob das Volumen der Elementarzelle zu vervielfachen ist, konnte bei der hier vorliegenden Genauigkeit der Strukturverfeinerung nicht entschieden werden (Langzeit-Filmaufnahmen — Weissenberg-Filmmethode — wurden angefertigt).

Für  $\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$  war auf Grund der schlechten Kristallqualität nur die Bestimmung des Strukturtyps möglich. Für die Nitratgruppen wurde hier die Symmetrie  $\bar{6}2m$  angenommen und die N—O-Abstände von 1.245 Å [4, 5] nicht verfeinert. Für die Atome dieser Nitratgruppen wurde weiters jeweils nur ein gemeinsamer isotroper Temperaturparameter bei der Verfeinerung zugelassen.

### Diskussion

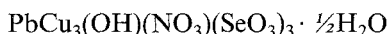
Eine Zusammenstellung der wichtigsten interatomaren Abstände für die beiden hier vorgestellten Blei(II)-Kupfer(II)-Nitrat-Selenite ist in Tab. 3 gegeben. Beide Verbindungen zeigen jeweils ähnliche Koordinationen

Tabelle 3. Wichtige interatomare Abstände (in Å) der beiden Blei(II)-Kupfer(II)-Nitrat-Selenite

$\text{PbCu}_3(\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{SeO}_3)_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		
$\text{Pb}-\text{O}(11)=2,475(5)$	$\text{Cu}(1)-\text{O}(32)=1,949(4) \quad 2\times$	$\text{Cu}(2)-\text{O}(33)=1,933(4) \quad 2\times$
$\text{Pb}-\text{O}(11)=2,561(5)$	$\text{Cu}(1)-\text{O}(12)=2,078(4) \quad 2\times$	$\text{Cu}(2)-\text{O}(13)=1,974(5) \quad 2\times$
$\text{Pb}-\text{O}(22)=2,592(4)$	$\text{Cu}(1)-\text{O}(23)=2,316(4) \quad 2\times$	$\text{Cu}(2)-\text{O}_n(2)=2,582(9) \quad 2\times$
$\text{Pb}-\text{O}(33)=2,660(5)$	$\text{Cu}(3)-\text{O}_n = 1,887(5)$	$\text{Cu}(4)-\text{O}_n = 1,902(5)$
$\text{Pb}-\text{O}_w = 2,674(18) \quad 1/2\times$	$\text{Cu}(3)-\text{O}(23)=1,980(4)$	$\text{Cu}(4)-\text{O}(21)=1,953(5)$
$\text{Pb}-\text{O}(13)=2,681(5)$	$\text{Cu}(3)-\text{O}(12)=1,981(4)$	$\text{Cu}(4)-\text{O}(31)=1,979(5)$
$\text{Pb}-\text{O}(21)=2,685(5)$	$\text{Cu}(3)-\text{O}(22)=1,992(4)$	$\text{Cu}(4)-\text{O}(31)=1,992(4)$
$\text{Pb}-\text{O}_n(3)=2,994(8)$	$\text{Cu}(3)-\text{O}_n = 2,441(5)$	$\text{Cu}(4)-\text{O}_n(1)=2,419(7)$
$\text{Pb}-\text{O}_w = 3,178(18) \quad 1/2\times$	$\text{Se}(1)-\text{O}(11)=1,689(5)$	$\text{Se}(2)-\text{O}(23)=1,700(4)$
$\text{Pb}-\text{O}(31)=3,302(5)$	$\text{Se}(1)-\text{O}(13)=1,709(5)$	$\text{Se}(2)-\text{O}(21)=1,703(5)$
$\text{O}_n \dots \text{O}(32)=2,706(6)$	$\text{Se}(1)-\text{O}(12)=1,713(4)$	$\text{Se}(2)-\text{O}(22)=1,709(5)$
$\text{O}_w \dots \text{O}(33)=2,93(2)$	$\text{Se}(3)-\text{O}(33)=1,688(5)$	$\text{N}-\text{O}_n(1)=1,20(1)$
$\text{O}_w \dots \text{O}_n(2)=2,96(2)$	$\text{Se}(3)-\text{O}(32)=1,692(4)$	$\text{N}-\text{O}_n(2)=1,24(1)$
$\text{O}(33) \dots \text{O}_w \dots \text{O}_n(2) = 1,15, 9(5)^{\circ}$	$\text{Se}(3)-\text{O}(31)=1,740(4)$	$\text{N}-\text{O}_n(3)=1,26(1)$
$\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$		
$\text{Pb}(1)-\text{O}(2) = 2,28(3)$	$\text{Pb}(2)-\text{O}(1) = 2,41(4)$	$\text{Cu}(1)-\text{O}(11)=1,86(3)$
$\text{Pb}(1)-\text{O}(11) = 2,41(3)$	$\text{Pb}(2)-\text{O}(21) = 2,41(3)$	$\text{Cu}(1)-\text{O}(21)=1,94(3)$
$\text{Pb}(1)-\text{O}(12) = 2,49(2) \quad 2\times$	$\text{Pb}(2)-\text{O}(22) = 2,52(3) \quad 2\times$	$\text{Cu}(1)-\text{O}(1) = 1,97(2)$
$\text{Pb}(1)-\text{O}_n(21)=3,11(4) \quad 2\times$	$\text{Pb}(2)-\text{O}_n(22)=2,98(4) \quad 2\times$	$\text{Cu}(1)-\text{O}(2) = 2,00(3)$
$\text{Pb}(1)-\text{O}_n(21)=3,12(4) \quad 2\times$	$\text{Pb}(2)-\text{O}_n(11)=3,08(4) \quad 2\times$	
$\text{Pb}(1)-\text{O}_n(12)=3,16(4) \quad 2\times$	$\text{Pb}(2)-\text{O}_n(12)=3,08(4) \quad 2\times$	$\text{Cu}(2)-\text{O}(1) = 1,93(3)$
		$\text{Cu}(2)-\text{O}(2) = 1,94(2)$
$\text{Se}(1)-\text{O}(12)=1,66(2) \quad 2\times$	$\text{Se}(2)-\text{O}(21)=1,70(2)$	$\text{Cu}(2)-\text{O}(22)=1,97(2)$
$\text{Se}(1)-\text{O}(11)=1,71(2)$	$\text{Se}(2)-\text{O}(22)=1,72(2) \quad 2\times$	$\text{Cu}(2)-\text{O}(12)=2,00(3)$

für die Atome Cu bzw. Se, jedoch sehr unterschiedliche für die verschiedenen Pb-Atome. In den trigonal pyramidal gebauten Selenit-Gruppen liegt das Se-Atom generell jeweils an der Pyramidenspitze, wie es der allgemeinen kristallchemischen Erfahrung entspricht [6]. Die mittleren Se—O-Abstände variieren von 1.68 Å bis 1.71 Å, die einzelnen O—Se—O-

Bindungswinkel von  $95.9^\circ$  bis  $105.5^\circ$ . Ein weiteres generell vorliegendes Bauelement sind die nur über schwache Bindungen mit den übrigen Koordinationspolyedern verknüpften Nitratgruppen.



Die vier Cu-Atome sind jeweils „planar quadratisch“ von vier nächsten O-Atom-Nachbarn umgeben, wobei die mittleren Cu—O-Abstände zwischen  $1.954 \text{ \AA}$  und  $2.014 \text{ \AA}$  schwanken. Die O—Cu—O-Winkel betragen zwischen benachbart gelegenen O-Atomen  $79.5^\circ$  bis  $97.7^\circ$ . Zwischen diametral gelegenen O-Atomen fällt der Winkel O(21)—Cu(4)—O(31) mit nur  $161.2^\circ$  auf; alle anderen dieser Winkel sind größer als  $174.5^\circ$ . Die Koordinationen der Atome Cu(3) und Cu(4) werden durch je einen, die der Atome Cu(1) und Cu(2) werden durch je zwei weitere Nachbarn (mit Cu—O zwischen  $2.32 \text{ \AA}$  und  $2.58 \text{ \AA}$ ) ergänzt. Die Koordinationspolyeder lassen sich als tetragonale Pyramiden bzw. als stark verzerrte Oktaeder beschreiben. Solche Koordinationen sind für formal zweiwertige Cu-Atome in anorganischen Kristallstrukturen durchaus häufig anzutreffen [7–9]. Betrachtet man nur die Verknüpfung der  $\text{CuO}_4$ -Quadrate, so liegen Ketten parallel [101] vor, wobei jeweils zwei  $\text{Cu(4)O}_4$ -Quadrate eine gemeinsame O—O-Kante haben. Über die nächst weiteren Nachbarn der Cu-Koordinationspolyeder werden diese Ketten zu Schichten parallel (010) verbunden. Das Cu(2)-Atom ist mit diesem Verband nicht unmittelbar über Cu—O-Bindungen verknüpft. Zusammen mit den  $\text{SeO}_3$ -Gruppen entsteht ein Gerüstverband, der in Abb. 1 dargestellt ist.

Das Pb-Atom ist unregelmäßig von neun Sauerstoffatomen umgeben, wobei nur solche O-Atome berücksichtigt wurden, die kürzere Pb—O-Abstände aufweisen, als der kürzeste Blei-Kation-Abstand [Pb—Se(1) =  $3.36 \text{ \AA}$ ]. Allerdings liegen sechs bzw. sieben Pb—O-Bindungslängen (da die  $\text{O}_w$ -Position maximal zur Hälfte besetzt ist) unter  $2.70 \text{ \AA}$  und die nächst längere weist bereits einen Abstand von  $2.99 \text{ \AA}$  auf.

Die Nitratgruppe ist nur über zwei der längeren Cu—O-Bindungen ( $2.42 \text{ \AA}$  und  $2.58 \text{ \AA}$ ) sowie offensichtlich über eine der Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Strukturgerüst verknüpft. Die O...O-Abstände der postulierten Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tab. 3 angegeben.



Die beiden kristallographisch verschiedenen Cu-Atome weisen etwa planar quadratische Koordination mit mittleren Cu—O-Abständen von  $1.94 \text{ \AA}$  und  $1.96 \text{ \AA}$  auf. Die O—Cu—O-Winkel zwischen benachbart gelegenen O-Atomen sind  $84.6^\circ$  bis  $95.7^\circ$ , zwischen diametral gelegenen O-Atomen sind die O—Cu—O-Winkel größer als  $177.2^\circ$ . In den Kupfer-Koordinationen treten unter  $3.00 \text{ \AA}$  keine weiteren Nachbarn auf. Die

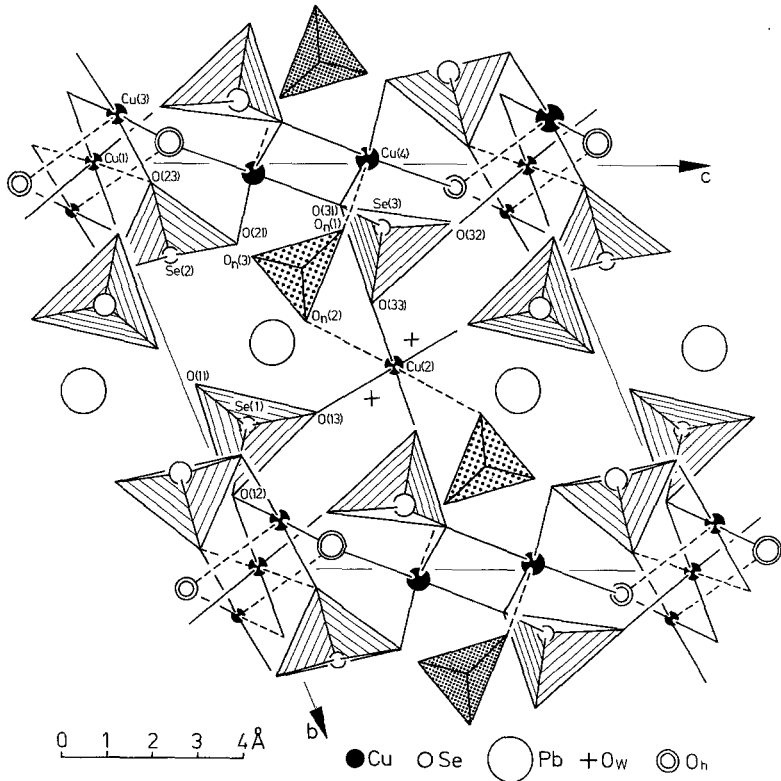


Abb. 1. Die Kristallstruktur von  $\text{PbCu}_3(\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{SeO}_3)_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  in Projektion parallel  $[100]$  auf  $(100)$

Verknüpfung der  $\text{CuO}_4$ -Quadrate erfolgt über Ecken zu  ${}^2_\infty[\text{Cu}_3\text{O}_8]$ -Schichten, die parallel  $(001)$  liegen. Die drei O-Atome jeder der  $\text{SeO}_3$ -Gruppen liegen innerhalb einer dieser Schichten, die Se-Atome sind dabei der Schicht abgewandt (vgl. Abb. 2).

Die beiden kristallographisch verschiedenen Pb-Atome haben jeweils vier Pb—O-Bindungen, die kürzer sind als  $2.52 \text{ \AA}$ . Alle vier O-Atome jedes Pb-Atoms liegen innerhalb einer Schicht, so daß ein  ${}^2_\infty[\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2]$ -Verband gebildet wird. Die Pb-Atome werden zusätzlich von je sechs weiteren Sauerstoffatomen der Nitratgruppen umgeben. Diese dürfen trotz der langen Pb—O<sub>n</sub>-Abstände von  $2.98 \text{ \AA}$  bis  $3.16 \text{ \AA}$  nicht vernachlässigt werden: Benachbart gelegene  ${}^2_\infty[\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2]$ -Schichten werden nur über diese Bindungen zu den Nitratgruppen verknüpft. Damit ist die gute Spaltbarkeit sowie die häufig beobachtete Verwachsung der Kristalle parallel  $(001)$  zu erklären.

Bemerkenswert sind die Atome O(1) und O(2), die nur von je drei

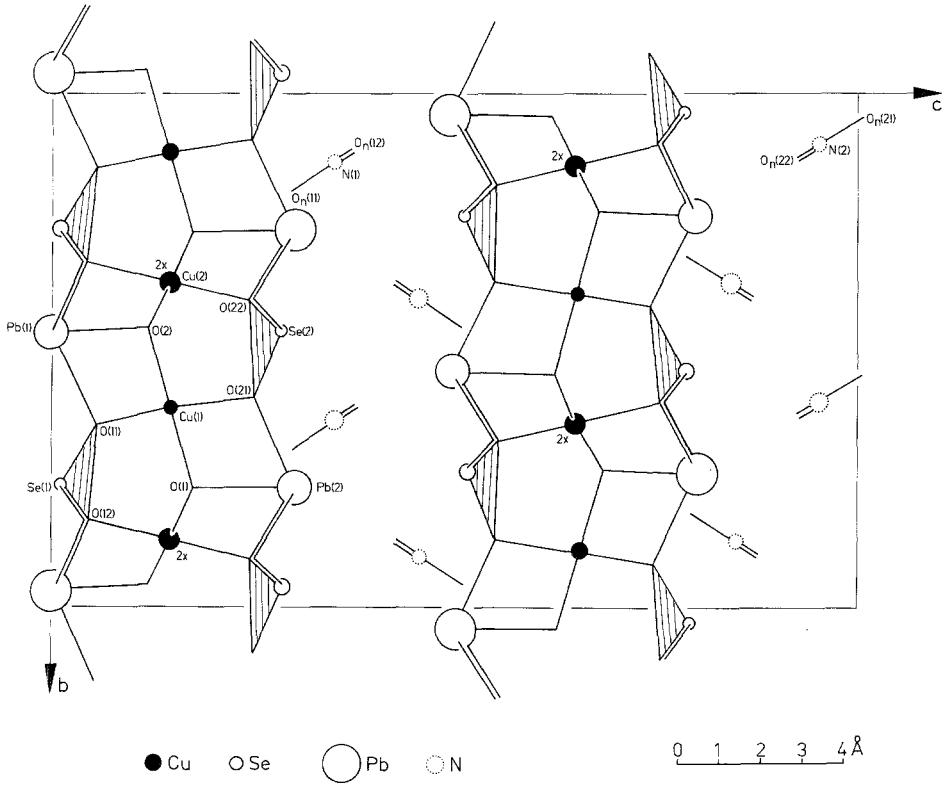


Abb. 2. Die Kristallstruktur von Pb<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Projektion auf (100)

Cu(II)-Atomen und einem Pb(II)-Atom tetraedrisch koordiniert werden. Die Pb—O-Abstände sind dabei die kürzesten, die in diesen beiden Verbindungen gefunden wurden. Die Winkel Cu—O—Cu betragen für beide Atome übereinstimmend etwa 98° (1 ×) und 119° (2 ×), die Cu—O—Pb-Winkel 104° (1 ×) und 106° (2 ×). Für ähnliche Koordinationen von Oxo-Sauerstoffatomen, allerdings gegenüber vier Cu-Atomen, vgl. [10].

Pb<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kristallisiert in Raumgruppe Cmc2<sub>1</sub>. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die <sup>2</sup><sub>∞</sub>[Pb<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Schichten selbst praktisch zentrosymmetrisch sind, wobei ein Symmetriezentrum mit dem Schwerpunkt des Atoms Cu(1) und praktisch auch mit jenem des Atoms Cu(2) zusammenfällt. Durch die hier beobachtete Stapelung dieser Schichten wird die Zentrosymmetrie für die Gesamtstruktur verletzt. Stapelvarianten, die eine zentrosymmetrische Raumgruppe zulassen, sind jedoch geometrisch durchaus möglich.

### Dank

Herrn Prof. Dr. *J. Zemann* danke ich für sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Die Synthesen wurden aus Mitteln der Hochschuljubiläumstiftung der Stadt Wien unterstützt.

### Literatur

- [1] *Sheldrick GM* (1976) SHELX-76 Programme für die Strukturbestimmung. Univ Cambridge, England
- [2] International Tables for X-ray Crystallography (1974), Vol IV. The Kynoch Press, Birmingham
- [3] *Zachariasen WH* (1967) Acta Cryst 23: 558
- [4] *Leclaire A* (1979) J Solid State Chem 28: 235
- [5] *Jarosch D, Zemann J* (1983) Monatsh Chem 114: 267
- [6] *Fischer R, Zemann J* (1974) Handbook of geochemistry, II-3, 34/A. Springer, Berlin Heidelberg New York
- [7] *Zemann J* (1961) Fortschr Miner 39: 59
- [8] *Zemann J* (1972) Handbook of geochemistry, II-3, 29/A. Springer, Berlin Heidelberg New York
- [9] *Wells AF* (1984) Structural inorganic chemistry, 5th edn. Clarendon Press, Oxford
- [10] *Effenberger H* (1985) Monatsh Chem 116: 927