

Die Kristallstrukturen der Kupfer(II)-oxo-selenite
Cu₂O(SeO₃) (kubisch und monoklin)
und Cu₄O(SeO₃)₃ (monoklin und triklin)

Herta Effenberger und Franz Pertlik

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

(Eingegangen 20. Juni 1985. Angenommen 29. Oktober 1985)

*The Crystal Structures of the Copper(II)-oxo-selenites Cu₂O(SeO₃)
 (Cubic and Monoclinic), and Cu₄O(SeO₃)₃ (Monoclinic and Triclinic)*

Syntheses within the system CuO—SeO₂—H₂O revealed four copper(II)-oxo-selenites. The crystal structures of these compounds were determined by single crystal X-ray techniques. Chemical formulae, lattice parameters and space groups are: Cu₂O(SeO₃)-I [*a* = 8.925 (1) Å, P2₁3], Cu₂O(SeO₃)-II [*a* = 6.987 (5) Å, *b* = 5.953 (4) Å, *c* = 8.429 (6) Å, β = 92.17 (3)°, P2₁/n], Cu₄O(SeO₃)₃-I [*a* = 15.990 (8) Å, *b* = 13.518 (8) Å, *c* = 17.745 (12) Å, β = 90.49 (5)°, P2₁/a], and Cu₄O(SeO₃)₃-II [*a* = 7.992 (6) Å, *b* = 8.141 (6) Å, *c* = 8.391 (6) Å, α = 77.34 (3)°, β = 65.56 (3)°, γ = 81.36 (3)°, P1̄].

All the Cu atoms are—with one exception—[4], [4 + 1], and [4 + 2] coordinated by O atoms. The four nearest O atoms are more or less distorted "square planar" arranged. Within the CuO₄ squares the Cu—O bond lengths are significantly shorter for the [4] coordinated O atoms as compared with those of the [4 + 1] and [4 + 2] coordinated Cu atoms. The exception in the coordination of the Cu atoms is the Cu(1) atom in Cu₂O(SeO₃)-I with the site symmetry 3, which is trigonal dipyramidal [5] coordinated. A common feature of these four crystal structures is, that O atoms outside the SeO₃ groups are tetrahedrally coordinated by four Cu(II) atoms. The Se atoms are as usual [3] coordinated, building up SeO₃ pyramids. In all these four compounds the copper-oxygen polyhedra are combined to a three-dimensional network.

[*Keywords:* Cu₂O(SeO₃)-I (*cubic*); Cu₂O(SeO₃)-II (*monoclinic*); Cu₄O(SeO₃)₃-I (*monoclinic*); Cu₄O(SeO₃)₃-II (*triclinic*); *Crystal chemistry; Copper(II)-oxo-selenites*]

Einleitung

Bei Syntheseuntersuchungen im System CuO—SeO₂—H₂O im Temperaturbereich bis 503 K konnten vier Phasen des Verbindungstyps Cu_xO(SeO₃)_{x-1} dargestellt werden (vgl. auch [1, 2]). Die chemischen

Formeln der hier vorgestellten Kupfer(II)-oxo-selenite wurden durch Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstrukturen in Verbindung mit Elektronenstrahl-Mikrosondenuntersuchungen gefunden [3]. Da für diese Verbindungen ähnliche Bindungsverhältnisse anzunehmen sind, scheint ein stereochemischer Vergleich von Interesse. Zur Unterscheidung der Modifikationen von $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SeO}_3)$ wird die kubische Phase mit „I“, die monokline mit „II“, bzw. von $\text{Cu}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_3$ die monokline mit „I“ und die triklin mit „II“ bezeichnet.

Synthese und Strukturbestimmung

Die Syntheseuntersuchungen wurden in mit „Teflon“ ausgekleideten Stahlautoklaven mit einem Reaktionsraum von $\sim 6 \text{ cm}^3$ durchgeführt. Jeweils 2 g eines äquimolaren Gemenges, bestehend aus $\text{SeO}_2 + \text{CuO}$ bzw. $\text{Cu}(\text{OH})_2$, wurden mit H_2O aufgeschlämmt (Füllungsgrad der Autoklaven $\sim 80\%$) und auf Temperaturen von 423 (10) K bis 503 (10) K erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden und nach einer 12stündigen Abkühlzeit konnten aus dem mehrphasigen Reaktionsgemisch neben den Kristallen der hier vorgestellten Verbindungen solche von $\text{Cu}(\text{SeO}_3)$ -II, III und IV (Raumgruppen Pc , $P2_1/n$ und $P\bar{1}$), $\text{Cu}(\text{SeO}_3) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Chalkomenit, Raumgruppe $P2_12_12_1$) und $\text{Cu}(\text{SeO}_2\text{OH})_2$ (Raumgruppe $P2_1/n$) isoliert werden.

Die Kristalle aller vier Kupfer(II)-oxo-selenite sind dunkelolivgrün gefärbt und weisen hohen Glanz auf; nur bis zu einer Dicke von maximal 0.1 mm sind Kristallsplitter durchscheinend. Bei $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SeO}_3)$ -I sind als Flächenformen stets $\{111\}$ und $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$, bei $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SeO}_3)$ -II $\{001\}$, $\{011\}$, $\{101\}$ und $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$, und bei $\text{Cu}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_3$ -I $\{010\}$, $\{011\}$ und $\{100\}$ ausgebildet. $\text{Cu}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_3$ -II bildet flächenreiche, etwa isometrische Kristalle, die eine gute Spaltbarkeit parallel (010) aufweisen; eine Indizierung der einzelnen Flächenformen wurde nicht durchgeführt.

Die Bestimmung der Gitterparameter sowie die Messung der Röntgenbeugungsintensitäten erfolgte an einem Vierkreisdiffraktometer (AED2, STOE & CIE, Darmstadt, BRD); sämtliche Berechnungen wurden mit dem Programmsystem STRUCSY (STOE & CIE, Darmstadt, BRD) durchgeführt (Rechner ECLIPSE S140). Für Details betreffend die Messungen sowie für die Gittermetriken vgl. Tab. 1. Bei der Berechnung der beobachteten Strukturamplituden wurden sowohl die Absorption [$\text{Cu}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_3$ -I nach ψ scans, sonst entsprechend der Kristallgestalt] als auch die Lorentz- und Polarisierungseffekte in der üblichen Weise berücksichtigt.

Die Bestimmung der Atomkoordinaten wurde in allen Fällen zuerst mittels direkter Methoden versucht. Für $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SeO}_3)$ -II sowie für $\text{Cu}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_3$ -I und II konnten so auch die Lagen der Atome Cu und Se bestimmt werden. Für die kubische Phase $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SeO}_3)$ -I führte dieses Verfahren zu keinem Erfolg; daher wurden die Atomkoordinaten für die Cu- und Se-Atome dieser Verbindung anhand einer Pattersonsumme bestimmt. Die Sauerstoffatome wurden stets in nachfolgend berechneten Differenzfouriersummen lokalisiert. Die Streukurven sowie die Terme für die anomale Dispersion wurden [4] entnommen; die sekundäre isotrope Extinktion wurde stets entsprechend [5] berücksichtigt. Die letztlich erzielten R -Werte für alle vier Verbindungen sind in Tab. 1 aufgenommen, die Strukturparameter sind in Tab. 2 angeführt. Die Standardabweichungen

Tabelle 1. Kristalldaten, Meßbedingungen der Röntgenbeugungsintensitäten und R-Werte der Kristallstrukturverfeinerungen

	Cu ₂ O(SeO ₃)-I	Cu ₂ O(SeO ₃)-II	Cu ₄ O(SeO ₃)-I	Cu ₄ O(SeO ₃)-II
a [Å]	8.925 (1)	6.987 (5)	15.990 (8)	7.992 (6)
b [Å]		5.953 (4)	13.518 (8)	8.141 (6)
c [Å]		8.429 (6)	17.745 (12)	8.391 (6)
α [°]				77.34 (3)
β [°]		92.17 (3)	90.49 (5)	65.56 (3)
γ [°]				81.36 (3)
V [Å ³]	710.8	350.5	3835.5	483.8
Raumgruppe	P 2 ₁ 3 — T ⁴	P 2 ₁ /n — C _{2h} ⁵	P 2 ₁ /a — C _{2h} ⁵	P 1̄ — C _i ¹
Zellinhalt	8	4	16	2
μ (MoK _α) [cm ⁻¹]	215	218	198	195
ρ _{gem} [g cm ⁻³]	5.04	5.12	4.51	4.47
Kristallgröße [mm ³]	0.12 × 0.20 × 0.18	0.18 × 0.16 × 0.14	0.19 × 0.09 × 0.12	0.18 × 0.08 × 0.22
Strahlung und Meßbereich	MoK _α -Strahlung (Graphit-Monochromator); 2θ _{max} = 70°			
Reflexmessung und Meßzeit	2θ/ω-scan; Schrittweite 0.03°; 0.5 bis 1.5 s pro Schritt			
Schrittanzahl [+ (α ₁ , α ₂)-Aufspaltung]	30	40	40	60
gemessene Reflexe	1823	5125	21554	4268
symmetrieunabhängige Reflexe	606	1544	16311	4254
F _o > 3σ(F _o) (für Strukturverfeinerung)	561	1426	9850	3562
Anzahl der Variablen	44	68	614	155
R	0.033	0.043	0.062	0.044
R _w , w = 1/[σ(F _o) ²]	0.028	0.041	0.043	0.040

sind dabei in runden Klammern in Einheiten der letzten Stellen angegeben; die anisotropen Temperaturparameter sind definiert als: $ATF = \exp[-2\pi^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^*]$.

Für das in der azentrischen Raumgruppe $P2_13$ kristallisierende $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SeO}_3)$ -I konnte die absolute Konfiguration der Kristallstruktur anhand der anomalen Dispersion bestimmt werden. Die Strukturverfeinerung mit den Atomkoordinaten (x, y, z) ergab $R_w = 0.028$, mit $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ $R_w = 0.040$. Damit entspricht die Atomkonfiguration des untersuchten Kristalls den Angaben in Tab. 2.

Die Bezeichnung der Sauerstoffatome wurde einheitlich wie folgt gewählt: Oxosauerstoffatome wurden einziffrig numeriert; Sauerstoffatome von SeO_3 -Gruppen sind durch zwei- bzw. dreiziffrige Zahlen gekennzeichnet, wobei die erste (bzw. die ersten beiden) Stelle(n) der Nummer des jeweiligen Se-Atoms entspricht.

Diskussion

Die Kristallstrukturen der vier Kupfer(II)-oxo-selenite $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SeO}_3)$ -I, $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SeO}_3)$ -II, $\text{Cu}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_3$ -I und $\text{Cu}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_3$ -II sind in den Abb. 1, 2, 3 und 4 in Projektionen dargestellt. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Cu—O- und Se—O-Abstände findet sich in Tab. 3.

Von den 25 kristallographisch verschiedenen Kupferatomen in den Kristallstrukturen der vier Kupfer(II)-oxo-selenite ist lediglich das Atom Cu(1) in $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SeO}_3)$ -I trigonal dipyramidal von fünf O-Atomen umgeben (Punktsymmetrie 3). Das Cu(1)-Atom selbst liegt 0.433 \AA über der äquatorialen Ebene, die durch drei zu SeO_3 -Gruppen gehörende Sauerstoffatome gebildet wird, so daß die O—Cu(1)—O-Bindungswinkel $115.7 (3)^\circ$ ($3 \times$) betragen. Die Cu(1)—O-Abstände zu den beiden Pyramidenspitzen — jeweils ein Oxo-Sauerstoffatom — sind innerhalb des doppelten Fehlers gleich lang und um 7.7% kürzer als die Cu(1)—O-Abstände zu den drei äquatorial gelegenen Atomen. Trigonal dipyramidale Cu(II) O_5 -Polyeder sind nur in wenigen Kristallstrukturen gefunden worden [6—11].

Die restlichen Cu(II)-Atome in diesen Verbindungen werden von O-Atomen [4]-, [4 + 1]- und [4 + 2]-koordiniert. Die vier nächsten O-Atome mit Abständen unter 2.13 \AA sind im Prinzip „planar quadratisch“ um die Cu-Atome angeordnet. Das Cu(2)-Atom im $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SeO}_3)$ -I, elf Cu-Atome im $\text{Cu}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_3$ -I und alle vier Cu-Atome im $\text{Cu}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_3$ -II werden von je einem fünften O-Atom zwischen 2.170 \AA und 2.418 \AA umgeben. Der kürzeste dieser fünften Cu—O-Abstände tritt im $\text{Cu}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_3$ -I für das Cu(13)-Atom auf, das gleichzeitig den längsten der hier beobachteten Cu—O-Abstände in einem CuO_4 -Quadrat, mit extrem starker Verzerrung, aufweist. Die Koordinationsfiguren der Atome Cu(3) im $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SeO}_3)$ -II, sowie der Atome Cu(4) und Cu(7) im $\text{Cu}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_3$ -I werden hingegen durch zwei weitere O-Atome zwischen 2.31 \AA und 2.64 \AA

Tabelle 3. Gegenüberstellung der wichtigsten interatomaren Abstände (in Å) der vier Kupfer (II)-oxo-selenite. Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen in Klammern; es sind die Kation-Anion-Abstände bis 2.75 Å angeführt

$\text{Cu}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2\text{-I}$	$\text{Cu}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2\text{-II}$	$\text{Cu}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_3\text{-II}$	
Cu(1)-O(2) = 1,916(4)	Cu(1)-O(12) = 1,928(3) 2×	Cu(1)-O(1) = 1,907(4)	Cu(2)-O(32) = 1,917(5)
Cu(1)-O(1) = 1,924(4)	Cu(1)-O(1) = 1,950(3) 2×	Cu(1)-O(11) = 1,977(4)	Cu(2)-O(22) = 1,947(4)
Cu(1)-O(11) = 2,081(4) 3×	Cu(2)-O(1) = 1,933(3) 2×	Cu(1)-O(1) = 1,984(4)	Cu(2)-O(13) = 2,004(4)
Cu(2)-O(1) = 1,926(4)	Cu(2)-O(13) = 1,962(3) 2×	Cu(1)-O(22) = 1,991(4)	Cu(2)-O(11) = 2,032(4)
Cu(2)-O(2) = 1,970(4)	Cu(3)-O(1) = 1,962(3)	Cu(1)-O(33) = 2,361(4)	Cu(2)-O(21) = 2,229(4)
Cu(2)-O(21) = 1,975(4)	Cu(3)-O(11) = 1,967(3)	Cu(3)-O(1) = 1,932(4)	Cu(4)-O(1) = 1,920(3)
Cu(2)-O(11) = 2,016(4)	Cu(3)-O(11) = 1,974(3)	Cu(3)-O(31) = 1,962(5)	Cu(4)-O(23) = 1,962(5)
Cu(2)-O(21) = 2,272(4)	Cu(3)-O(1) = 1,974(3)	Cu(3)-O(21) = 2,028(4)	Cu(4)-O(12) = 1,964(4)
Se(1)-O(11) = 1,705(4) 3×	Cu(3)-O(11) = 2,020(3)	Cu(3)-O(13) = 2,048(4)	Cu(4)-O(33) = 1,999(4)
Se(2)-O(21) = 1,705(4) 3×	Cu(3)-O(13) = 2,405(3)	Cu(3)-O(31) = 2,261(4)	Cu(4)-O(12) = 2,343(4)
	Cu(3)-O(12) = 2,459(3)	Se(1)-O(12) = 1,694(4)	Se(2)-O(23) = 1,666(4)
	Se(1)-O(12) = 1,699(3)	Se(1)-O(11) = 1,706(4)	Se(2)-O(21) = 1,702(4)
	Se(1)-O(13) = 1,700(3)	Se(1)-O(13) = 1,714(4)	Se(2)-O(22) = 1,742(4)
	Se(1)-O(11) = 1,722(3)	Se(3)-O(31) = 1,683(4)	
		Se(3)-O(33) = 1,683(4)	
		Se(3)-O(32) = 1,715(5)	
$\text{Cu}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_3\text{-II}$			
Cu(1) -O(1) = 1,895(6)	Cu(2) -O(21) = 1,915(7)	Cu(3) -O(21) = 1,927(7)	Cu(4) -O(12) = 1,938(6)
Cu(1) -O(123) = 1,914(7)	Cu(2) -O(4) = 1,918(6)	Cu(3) -O(102) = 1,956(6)	Cu(4) -O(113) = 1,955(7)
Cu(1) -O(4) = 1,941(6)	Cu(2) -O(1) = 1,968(6)	Cu(3) -O(111) = 1,962(7)	Cu(4) -O(123) = 1,991(7)
Cu(1) -O(112) = 1,992(6)	Cu(2) -O(102) = 1,985(7)	Cu(3) -O(31) = 1,985(6)	Cu(4) -O(33) = 1,998(6)
Cu(5) -O(82) = 1,932(7)	Cu(6) -O(62) = 1,969(6)	Cu(3) -O(61) = 2,418(6)	Cu(4) -O(23) = 2,313(7)
Cu(5) -O(42) = 1,962(6)	Cu(6) -O(92) = 1,985(6)	Cu(7) -O(2) = 1,939(6)	Cu(4) -O(43) = 2,530(7)
Cu(5) -O(93) = 1,963(7)	Cu(6) -O(53) = 1,995(6)	Cu(7) -O(3) = 1,952(6)	Cu(8) -O(3) = 1,935(6)
Cu(5) -O(51) = 1,981(6)	Cu(6) -O(72) = 2,008(7)	Cu(7) -O(72) = 1,971(7)	Cu(8) -O(2) = 1,939(6)
Cu(5) -O(71) = 2,265(6)	Cu(6) -O(103) = 2,227(6)	Cu(7) -O(62) = 2,000(7)	Cu(8) -O(42) = 1,942(6)
Cu(9) -O(1) = 1,897(6)	Cu(10)-O(2) = 1,924(6)	Cu(7) -O(112) = 2,531(6)	Cu(8) -O(82) = 1,956(7)
Cu(9) -O(121) = 1,942(6)	Cu(10)-O(43) = 1,965(7)	Cu(7) -O(91) = 2,641(6)	Cu(12)-O(3) = 1,910(5)
Cu(9) -O(22) = 1,964(7)	Cu(10)-O(61) = 1,983(7)	Cu(11)-O(2) = 1,906(5)	Cu(12)-O(63) = 1,939(7)
Cu(9) -O(13) = 2,035(7)	Cu(10)-O(33) = 2,009(6)	Cu(11)-O(41) = 1,980(7)	Cu(12)-O(71) = 1,985(6)
Cu(9) -O(52) = 2,312(7)	Cu(10)-O(113) = 2,344(6)	Cu(11)-O(73) = 1,981(6)	Cu(12)-O(33) = 2,017(6)
Cu(13)-O(3) = 1,919(5)	Cu(14)-O(4) = 1,889(5)	Cu(11)-O(91) = 2,053(6)	Cu(12)-O(92) = 2,348(6)
Cu(13)-O(81) = 1,950(8)	Cu(14)-O(93) = 1,957(6)	Cu(11)-O(63) = 2,205(7)	Cu(16)-O(1) = 1,895(6)
Cu(13)-O(63) = 1,974(6)	Cu(14)-O(103) = 1,987(7)	Cu(15)-O(14) = 1,918(5)	Cu(16)-O(111) = 1,962(6)
Cu(13)-O(73) = 2,132(6)	Cu(14)-O(122) = 2,031(8)	Cu(15)-O(101) = 1,960(7)	Cu(16)-O(23) = 1,994(7)
Cu(13)-O(112) = 2,170(6)	Cu(14)-O(51) = 2,252(6)	Cu(15)-O(13) = 1,972(6)	Cu(16)-O(11) = 2,048(7)
		Cu(15)-O(121) = 2,029(7)	Cu(16)-O(31) = 2,240(6)
		Cu(15)-O(32) = 2,242(6)	
Se(1)-O(11) = 1,656(7)	Se(2) -O(22) = 1,688(6)	Se(3) -O(32) = 1,653(7)	Se(4) -O(43) = 1,662(6)
Se(1)-O(13) = 1,733(6)	Se(2) -O(23) = 1,712(7)	Se(3) -O(33) = 1,728(6)	Se(4) -O(41) = 1,675(6)
Se(1)-O(12) = 1,734(6)	Se(2) -O(21) = 1,736(6)	Se(3) -O(31) = 1,732(6)	Se(4) -O(42) = 1,671(6)
Se(5)-O(52) = 1,656(7)	Se(6) -O(63) = 1,692(6)	Se(7) -O(71) = 1,679(6)	Se(8) -O(83) = 1,679(7)
Se(5)-O(51) = 1,727(6)	Se(6) -O(61) = 1,710(6)	Se(7) -O(73) = 1,699(6)	Se(8) -O(81) = 1,686(7)
Se(5)-O(53) = 1,741(6)	Se(6) -O(62) = 1,722(6)	Se(7) -O(72) = 1,714(6)	Se(8) -O(82) = 1,741(6)
Se(9)-O(91) = 1,676(6)	Se(10)-O(101) = 1,679(6)	Se(11)-O(112) = 1,664(6)	Se(12)-O(122) = 1,655(7)
Se(9)-O(93) = 1,712(6)	Se(10)-O(103) = 1,710(6)	Se(11)-O(113) = 1,706(6)	Se(12)-O(123) = 1,710(6)
Se(9)-O(92) = 1,715(6)	Se(10)-O(102) = 1,724(6)	Se(11)-O(111) = 1,710(6)	Se(12)-O(121) = 1,721(7)

zu jenem für formal zweiwertige Cu-Atome häufig gefundenen stark verzerrten Oktaeder ergänzt [6-8]. Weitere Cu—O-Abstände sind generell länger als 2.75 Å. Es ist zu bemerken, daß die mittleren Cu—O-Abstände innerhalb der CuO_4 -Quadrate für die $\text{Cu}^{[4]}$ -Atome mit 1.936 Å bis 1.947 Å signifikant kürzer sind als für die $\text{Cu}^{[4+1]}$ - bzw. $\text{Cu}^{[4+2]}$ -Atome: 1.958 Å bis 1.994 Å. Für die mittleren $\text{Cu}^{[4+1]}$ -O- und $\text{Cu}^{[4+2]}$ -O-Abstände lassen sich hingegen keine unterschiedlichen Trends erkennen. Der mittlere Cu—O-Abstand des fünfkoodinierten trigonal dipyramidal umgebenen Cu(1)-Atoms im $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2\text{-I}$ beträgt 2.017 Å und ist damit deutlich länger als die Abstände innerhalb der CuO_4 -Quadrate.

Die O—Cu—O-Bindungswinkel in den CuO_4 -Quadraten der Kupfer(II)-oxo-selenite variieren für die benachbart gelegenen O-Atome zwischen 75.9° und 106.6°. Betrachtet man jedoch die O—Cu—O-

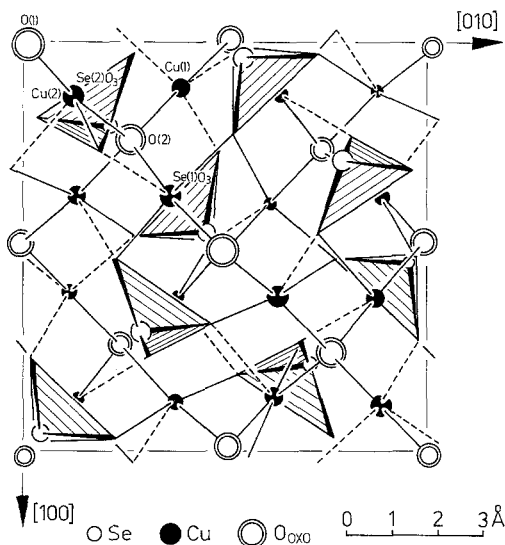


Abb. 1. Die Kristallstruktur des $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SeO}_3)\text{-I}$ (kubisch) in einer Projektion senkrecht auf (001). Die Cu—O-Bindungen innerhalb der CuO_4 -Quadrate sind durch ausgezogene Striche dargestellt; jene zu den weiter entfernten O-Atomen der Kupferkoordinationspolyeder sind strichliert gezeichnet. Für das $\text{Cu(1)}^{[5]}$ -Atom sind nur die beiden kurzen Cu—O-Bindungen zu den Spitzen der Dipyramiden mit ausgezogenen Strichen und die Bindungen zu den äquatorialen O-Atomen strichliert gekennzeichnet. Die SeO_3 -Gruppen sind schraffiert dargestellt

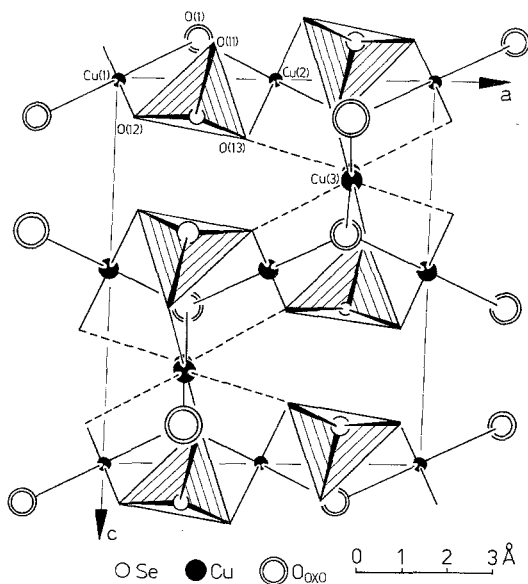


Abb. 2. Die Kristallstruktur des $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SeO}_3)\text{-II}$ (monoklin) in einer Projektion senkrecht auf (010) (Signatur wie in Abb. 1). Jeweils zwei Cu(3) -Atome liegen in dieser Projektion praktisch übereinander

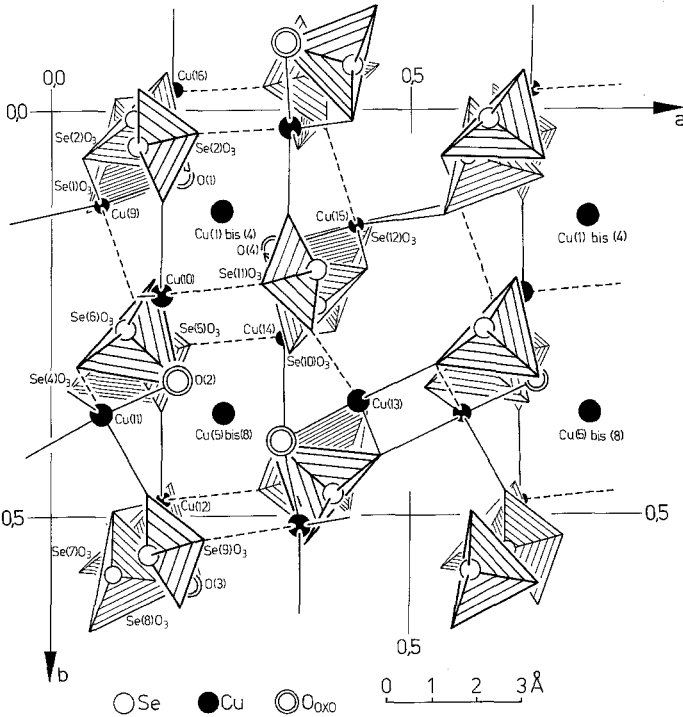


Abb. 3. Ausschnitt aus der Kristallstruktur des $\text{Cu}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_3\text{-I}$ (monoklin) in einer Projektion senkrecht auf (010) (Signatur wie in Abb. 1). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Cu—O-Bindungen für die Atome Cu(9) bis Cu(16) eingezeichnet, nicht aber für die in dieser Projektion praktisch übereinander liegenden Atome Cu(1) bis Cu(4) bzw. Cu(5) bis Cu(8)

Bindungswinkel zwischen diametral gelegenen Sauerstoffatomen, so ist in jedem der CuO_4 -Quadrate zumindest einer dieser beiden Winkel größer als 163.9° . Der andere beträgt hingegen für die Atome Cu(5), Cu(9), Cu(11) bis Cu(16) im $\text{Cu}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_3\text{-I}$ sowie für Cu(2) und Cu(4) im $\text{Cu}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_3\text{-II}$ zwischen 136.1° bis 150.0° , während er für die restlichen CuO_4 -Quadrate größer als 159.0° ist. Das Cu-Atom dieser stark verzerrten CuO_4 -Quadrate ist stets $[4 + 1]$ -koordiniert, wobei bei O—Cu—O -Winkeln unter 142° der fünfte Cu—O-Abstand kleiner oder gleich 2.25 \AA ist.

Die Selenitgruppen bilden durchwegs trigonale Pyramiden mit dem Se-Atom an der Pyramidenspitze, wie es der allgemeinen kristallchemischen Erfahrung entspricht [12]. Die mittleren Se—O-Abstände in den hier gefundenen SeO_3 -Gruppen variieren zwischen 1.693 \AA und 1.712 \AA , die mittleren O—Se—O-Bindungswinkel zwischen 99.5° und 102.9° . Die

Einzelwerte selbst differieren z. T. beträchtlich, sind jedoch mit den unterschiedlichen Koordinationen der Sauerstoffatome korrelierbar: Elf der Sauerstoffatome von Selenitgruppen sind [2]-koordiniert, alle anderen [3]-koordiniert. Am längsten sind die Se—O-Abstände für jene [3]-koordinierten Sauerstoffatome, von denen zwei Cu—O-Bindungen innerhalb von CuO_4 -Quadraten liegen (1.692 Å bis 1.742 Å). Befindet sich eine der beiden Cu—O-Bindungen innerhalb und eine außerhalb von CuO_4 -Quadraten, so beträgt Se—O zwischen 1.662 Å und 1.732 Å. Bei den [2]-

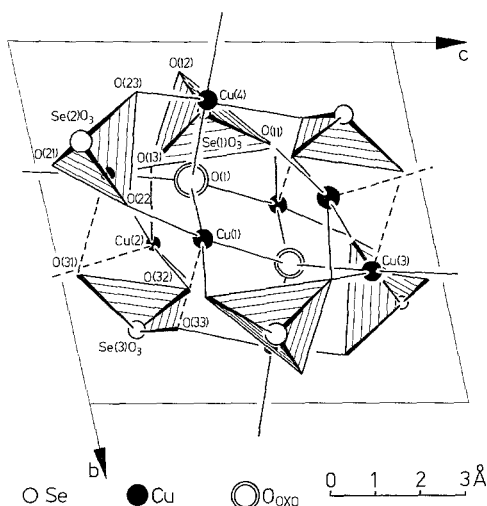


Abb. 4. Die Kristallstruktur des $\text{Cu}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_3$ -II (triklin) in einer Projektion parallel $[100]$ auf (100) (Signatur wie in Abb. 1)

koordinierten Sauerstoffatomen liegt die Cu—O-Bindung stets innerhalb eines CuO_4 -Quadrates und die Se—O-Abstände betragen zwischen 1.653 Å und 1.688 Å; eine Ausnahme bildet im $\text{Cu}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_3$ -II der Se(3)—O(32)-Abstand mit 1.715 Å.

Ein weiteres gemeinsames Baelement der vier Verbindungen sind neben den Cu- und Se-Koordinationspolyedern die von vier Cu(II)-Atomen tetraedrisch umgebenen Oxo-Sauerstoffatome. Die mittleren O—Cu-Abstände innerhalb dieser OCu_4 -Tetraeder (1.914 Å bis 1.957 Å) und die Cu—O—Cu-Bindungswinkel (92.2° bis 125.5°) entsprechen den bei anorganischen Cu(II)-Verbindungen mit Oxo-Sauerstoffatomen gefundenen Werten [10].

In allen vier Kupfer(II)-oxo-seleniten werden bereits die Kupfer(II)-Sauerstoff-Polyeder zu einem dreidimensionalen Strukturgerüst verknüpft. Dabei hat in der Kristallstruktur des $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SeO}_3)$ -I jede Cu(1) O_5 -Dipyramide drei gemeinsame O—O-Kanten mit Cu(2) O_4 -Quadraten. Die

Kristallstruktur des $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SeO}_3)\text{-II}$ ist dadurch charakterisiert, daß einerseits die $\text{Cu}(3)\text{O}_4$ -Quadrate über je zwei O—O-Kanten in Richtung [010] verknüpft werden und andererseits die $\text{Cu}(1)$ - und $\text{Cu}(2)$ -Polyeder gemeinsam mit den SeO_3 -Gruppen einen ${}^1_\infty[\text{CuO}(\text{SeO}_3)]$ -Verband parallel [100] bilden. Über die Oxo-Sauerstoffatome werden diese Elemente auch parallel [001] verbunden.

Im $\text{Cu}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_3\text{-I}$ sind zweimal je vier kristallographisch verschiedene ungefähr parallel liegende CuO_4 -Quadrate [Cu(1) bis Cu(4) bzw. Cu(5) bis Cu(8)] über gemeinsame O—O-Kanten in Richtung [010] verknüpft. Zwei Cu-Atome [Cu(1)—Cu(2) = 2.820 (2) Å bzw. Cu(7)—Cu(8) = 2.802 (2) Å] stellen dabei gemeinsame Kanten der OCu_4 -Tetraeder der Atome O(1) und O(4) bzw. O(2) und O(3) dar. Zentrales Bauelement im $\text{Cu}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_3\text{-II}$ sind zwei $\text{Cu}(1)\text{O}_4$ -Quadrate, die durch ein Symmetriezentrum über eine gemeinsame O—O-Kante zweier Oxo-Sauerstoffatome verknüpft werden, wobei sich ein Cu—Cu-Abstand von 2.811 (1) Å ergibt, der den vergleichbaren Werten im $\text{Cu}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_3\text{-I}$ entspricht. Im weiteren entsteht ein $[\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{SeO}_3)_6]$ -Verband; diese Verbände werden untereinander in Richtung [010] und [001] über je zwei Cu—O-Bindungen von CuO_4 -Quadraten, in Richtung [001] zusätzlich noch durch zwei Cu—O-Bindungen außerhalb der CuO_4 -Quadrate und in Richtung [100] über je vier Cu—O-Bindungen in CuO_4 -Quadraten verbunden. Damit ist die ausgezeichnete Spaltbarkeit dieser Verbindung parallel (010) zu erklären.

Dank

Herrn Prof. Dr. *J. Zemann* danken die Autoren für zahlreiche Diskussionen. Die Hochschuljubiläumstiftung der Stadt Wien unterstützte die Synthesen finanziell.

Literatur

- [1] *Geilmann W, Wrigge W* (1931) *Z anorg allg Chem* 197: 375
- [2] *Meunier G, Bertaud M, Galy J* (1976) *J Appl Crystallogr* 9: 364
- [3] *Effenberger H, Pertlik F* (1985) Ninth European Crystallographic Meeting, Italy, Torino 126
- [4] *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) vol IV. The Kynoch Press, Birmingham
- [5] *Zachariassen WH* (1967) *Acta Crystallogr* 23: 558
- [6] *Zemann J* (1961) *Fortschr Miner* 39: 59
- [7] *Zemann J* (1972) *Copper*. In: *Handbook of geochemistry*. Springer, Berlin Heidelberg New York
- [8] *Wells AF* (1984) *Structural inorganic chemistry*. Clarendon Press, Oxford
- [9] *Shannon RD, Calvo C* (1973) *Acta Crystallogr B* 29: 1338
- [10] *Effenberger H* (1985) *Monatsh Chem* 116: 927
- [11] *Finger LW* (1985) *Am Miner* 70: 197
- [12] *Fischer R, Zemann J* (1974) *Selenium*. In: *Handbook of geochemistry*. Springer, Berlin Heidelberg New York