

Darstellung und Kristallstruktur von $\text{Pb}_2(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)(\text{SeO}_3)^*$

Herta Effenberger

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

(Eingegangen 6. Februar 1986. Angenommen 25. Juni 1986)

Synthesis and Crystal Structure of $\text{Pb}_2(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)(\text{SeO}_3)$

Crystals of $\text{Pb}_2(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)(\text{SeO}_3)$ were synthesized by partial reduction of nitrate ions with native copper under hydrothermal conditions. The crystal structure [$a = 5.529(2) \text{ \AA}$, $b = 10.357(3) \text{ \AA}$, $c = 6.811(2) \text{ \AA}$, space group $\text{Pmn}2_1$, $Z = 2$] was determined from 1707 independent X-ray data up to $\sin \theta/\lambda = 0.81 \text{ \AA}^{-1}$ and was refined to $R_w = 0.028$. The Pb(1) atom is ten coordinated to O atoms [Pb(1)—O from 2.51 \AA to 2.96 \AA], the Pb(2) atom has three nearest O atoms [Pb(2)—O = 2.41 \AA ($1 \times$) and 2.45 \AA ($2 \times$)] and six next-nearest O atoms [Pb(2)—O from 2.80 \AA to 3.22 \AA].

[*Keywords:* $\text{Pb}_2(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)(\text{SeO}_3)$; *Synthesis; Crystal structure; Crystal chemistry*]

Einleitung

Bei der Synthese des Minerals Schmiederit, $\text{Pb}_2\text{Cu}_2(\text{OH})_4(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)$ [1], konnte die bisher unbekannt Verbindung $\text{Pb}_2(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)(\text{SeO}_3)$ dargestellt werden. Da das gemeinsame Vorliegen einer Nitrat- und einer Nitritgruppe in einer anorganischen Verbindung nur in einigen wenigen Kristallstrukturen bekannt ist, scheint die Beschreibung der hier vorliegenden Verbindung von Interesse. Des weiteren soll ein Beitrag zur Kenntnis der Stereochemie des zweiwertigen Bleiatoms gegeben werden.

Experimentelles

Kristalle von $\text{Pb}_2(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)(\text{SeO}_3)$ wurden unter Hydrothermalbedingungen wie folgt erhalten: 2 g eines äquimolaren Gemenges, bestehend aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{SeO}_2 + \text{CuO}$, wurden in einen mit „Teflon“ ausgekleideten Stahlautoklaven gegeben (Fassungsvermögen $\sim 6 \text{ ml}$); etwa 1 g dünnen Kupferblechs wurde hinzugefügt, das Reaktionsgefäß mit H_2O zu 80 vol% gefüllt und über 48 Stunden

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

Tabelle 1. *Kristalldaten und Details betreffend die Messung der Röntgenbeugungsintensitäten sowie betreffend die Strukturverfeinerung*

$a = 5.529(2) \text{ \AA}$ $b = 10.357(3) \text{ \AA}$ $c = 6.811(2) \text{ \AA}$ $V = 390 \text{ \AA}^3$ $Z = 2 \{ \text{Pb}_2(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)(\text{SeO}_3) \}$ Raumgruppe $\text{Pmn}2_1$ $\mu(\text{Mok}\alpha) = 254 \text{ cm}^{-1}$ $\rho_{\text{rönt}} = 3.77 \text{ g cm}^{-3}$ $R = 0.031$ $R_w = 0.028$ 70 Variable	AED 2 — Vierkreisdiffraktometer und Programmiersystem STRUCSY (Stoe & Cie., Darmstadt, Bundesrepublik Deutschland) Rechner: ECLIPSE S140 (Data General) Kristallgröße: $0.18 \times 0.04 \times 0.06 \text{ mm}^3$ MoK α -Strahlung (Graphit-Monochromator) $2^\circ < 2\theta < 70^\circ$; $2\theta/\omega$ -scan Schrittweite: 0.03° , 0.5 bis 1.5 s pro Schritt Schrittzahl pro Reflex: $40 + (\alpha_1 - \alpha_2)$ Dispersion gemessene Reflexe: 2 407 symmetrieunabhängige Reflexe: 1 840 Reflexe mit $F_o > 3\sigma_{F_o}$: 1 707
--	---

auf 503 (10) K erhitzt. Nach dem Abkühlen waren neben nicht umgesetztem Cu und CuO hellgelbe Kristalle der hier vorgestellten Verbindung entstanden (maximale Größe 0.2 mm). Zur Ermittlung der chemischen Formel wurde die Kristallstruktur bestimmt. Zur Überprüfung der Zusammensetzung wurde eine Röntgenfluoreszenzanalyse durchgeführt. Diese ergab innerhalb des Fehlers Pb:Se = 2:1; insbesondere lag der Einbau von Kupfer unter der Nachweisgrenze.

Angaben betreffend die Gittermetrik sowie die Messung der Röntgenbeugungsintensitäten und deren Auswertung finden sich in Tabelle 1. Bei der Berechnung der Strukturamplituden wurde eine empirische Absorptionskorrektur basierend auf der Messung von ψ scans durchgeführt; des weiteren wurden die Lorentz- und Polarisierungseffekte in der üblichen Weise berücksichtigt.

Tabelle 2. *Strukturparameter für $\text{Pb}_2(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)(\text{SeO}_3)$. Standardabweichungen in*

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}
Pb(1)	0	0.17017(4)	$1/2^*$	0.0184(2)
Pb(2)	0	0.51745(4)	0.23105(8)	0.0190(2)
Se	0	0.68504(9)	0.70479(16)	0.0134(4)
O(1)	0.2398(11)	0.6559(6)	0.8548(10)	0.017(2)
O(2)	0	0.5423(7)	0.5830(12)	0.035(5)
N(1)	0	-0.0206(11)	0.1343(18)	0.016(4)
O(11)	0.1960(15)	0.0341(8)	0.1789(14)	0.027(4)
O(12)	0	0.8847(10)	0.0294(16)	0.030(5)
N(2)	0	0.3123(13)	0.9050(16)	0.029(6)
O(21)	0.1895(15)	0.2777(7)	0.8225(13)	0.025(4)

* Zur Definition des Ursprungs der Elementarzelle fixiert

Aufgrund der nur mit $h + l = 2n$ beobachteten Reflexe ($h0l$) und der Lauesymmetrie mmm waren prinzipiell die Raumgruppen D_{2h}^{13} - $Pmnm$ sowie C_{2v}^7 in den Aufstellungen $Pm2_1$ und $P2_1nm$ möglich. Die Lösung der Kristallstruktur wurde mit direkten Methoden zuerst erfolglos in der zentrosymmetrischen Raumgruppe versucht. Da auch die statistische Datenanalyse für das Vorliegen einer azentrischen Raumgruppe sprach, wurde in einem zweiten Schritt Azentrität angenommen. Für $Pm2_1$ konnten die beiden höchsten Maxima der asymmetrischen Einheit einer E-Synthese Bleiatomen zugeordnet werden. Eine nachfolgend berechnete *Fouriersum*mation zeigte die Lage des Se-Atoms; daran anschließend konnten die Ortskoordinaten für sämtliche O- und N-Atome in einer *Differenzfouriersum*mation gefunden werden. Die Streukurven sowie die Terme für die anomale Dispersion wurden [2] entnommen. Die sekundäre isotrope Extinktion wurde entsprechend [3] berücksichtigt; dabei errechnet sich der Wert g zu $3.7(6) \cdot 10^{-6}$. Die letztlich erhaltenen Strukturparameter sind in Tabelle 2 angeführt. Das Vorliegen einer Nitritgruppe neben einer Nitratgruppe anstelle von zwei kristallographisch verschiedenen Nitratgruppen wurde in einer abschließend berechneten *Differenzfouriersum*mation belegt, da diese maximal nur 0.56 e \AA^{-3} aufweist.

Da die Verbindung $Pb_2(NO_2)(NO_3)(SeO_3)$ in einer azentrischen Raumgruppe kristallisiert, wurde versucht, die absolute Konfiguration der Kristallstruktur anhand der anomalen Dispersion zu bestimmen. Tatsächlich verschlechterte sich der R_w -Wert für die Strukturverfeinerung mit den Atomkoordinaten ($\bar{x} \bar{y} \bar{z}$) auf 0.049, während für die Atomkoordinaten ($x y z$) der vergleichbare Wert 0.028 beträgt. Damit entspricht die Atomkonfiguration des hier untersuchten Kristalls den Angaben von Tabelle 2.

Ergebnisse und Diskussion

Die Kristallstruktur von $Pb_2(NO_2)(NO_3)(SeO_3)$ ist durch die Verknüpfung der Pb-Atome über drei verschiedenartige Aniongruppen zu einem dreidimensionalen Strukturverband charakterisiert. Die Projektion

Einheiten der letzten Stellen in Klammern $ATF = \exp \left[-2\pi^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^* \right]$

U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
0.0147 (2)	0.0192 (2)	0	0	0.0000 (2)
0.0147 (2)	0.0161 (1)	0	0	0.0010 (2)
0.0112 (4)	0.0168 (5)	0	0	-0.0008 (4)
0.019 (2)	0.025 (2)	0.009 (3)	-0.005 (2)	-0.003 (2)
0.007 (3)	0.016 (3)	0	0	-0.004 (3)
0.023 (5)	0.038 (6)	0	0	-0.007 (5)
0.054 (5)	0.067 (6)	-0.020 (4)	0.006 (4)	-0.037 (5)
0.037 (5)	0.038 (5)	0	0	-0.013 (5)
0.041 (7)	0.020 (4)	0	0	0.001 (4)
0.041 (4)	0.057 (5)	0.000 (3)	-0.004 (4)	-0.015 (4)

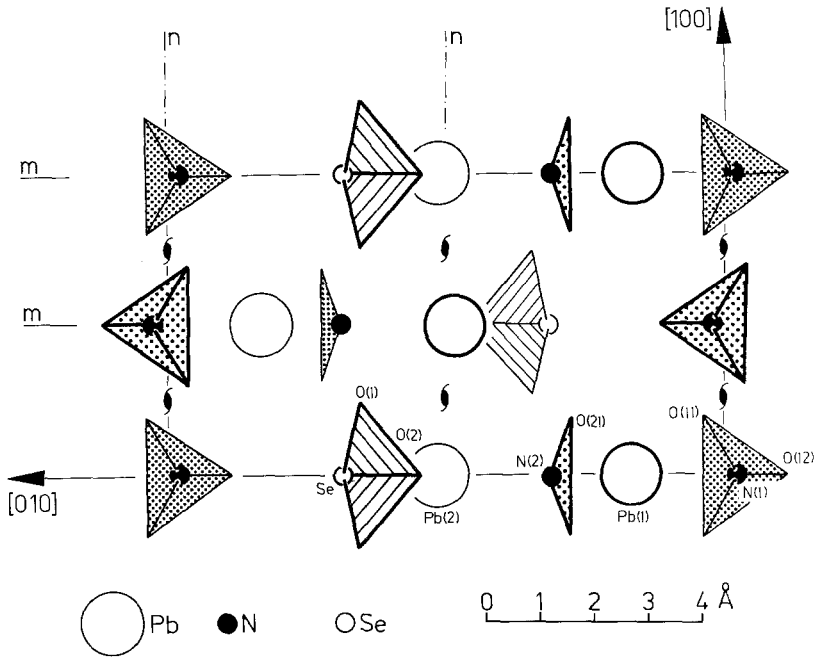


Abb. 1. Die Kristallstruktur von $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)(\text{NO}_3)(\text{SeO}_3)$ in einer Projektion parallel $[001]$

parallel $[001]$ ist in Abb. 1 gegeben. Die Koordinationen der zwei kristallographisch verschiedenen Pb-Atome sind in Abb. 2 dargestellt; die Pb—O-Abstände sowie einige wichtige O—Pb—O-Bindungswinkel sind daraus zu entnehmen. Die kürzesten Abstände der Pb-Atome zu den Stickstoffatomen der Nitritgruppen betragen $\text{Pb}(1)\text{—N}(2) = 3.13(1) \text{ \AA}$ und $\text{Pb}(2)\text{—N}(2) = 3.07(1) \text{ \AA}$. Beide Koordinationspolyeder der Pb-Atome weisen die Symmetrie m auf.

Das Pb(1)-Atom ist bis 3.50 \AA von insgesamt zehn O-Atomen mit Pb—O-Abständen zwischen 2.50 \AA und 3.00 \AA umgeben. Sechs Liganden sind in Form eines äquatorialen Rings angeordnet [Atome $\text{O}(1)\text{—O}(12)\text{—O}(11')\text{—O}(11'')\text{—O}(12)\text{—O}(1)$]. Für benachbart gelegene Sauerstoffatome betragen die O—Pb(1)—O-Winkel zwischen $43.4(4)^\circ$ und $70.0(3)^\circ$, die Winkelsumme ist 360.2° . Dabei ergeben sich zwei gemeinsame O—O-Kanten mit Nitratgruppen. Zu beiden Seiten dieses „Rings“ liegen zwei zusätzliche Liganden, die einerseits eine gemeinsame O—O-Kante mit einer weiteren Nitratgruppe, andererseits mit einer Nitritgruppe bilden.

Für das Pb(2)-Atom lassen sich hingegen drei „kurze“ Pb(2)—O-Bindungen zu drei verschiedenen Selenitgruppen mit Pb(2)—O unter 2.45 Å und sechs „längere“ Pb(2)—O-Bindungen über 2.80 Å unterscheiden (bis 3.50 Å). Die drei „nahen“ O-Atome sind trigonal pyramidal mit O—Pb(2)—O-Bindungswinkeln von 71.9(3)° (1 ×) und 74.7(2)° (2 ×) angeordnet. Betrachtet man die gesamte Koordinationsfigur, so ergibt sich eine etwa planare Anordnung von sechs zu Selenitgruppen gehörenden O-Atomen [O(1)—O(2)—O(1')—O(1')—O(2')—O(1)]. Die O—

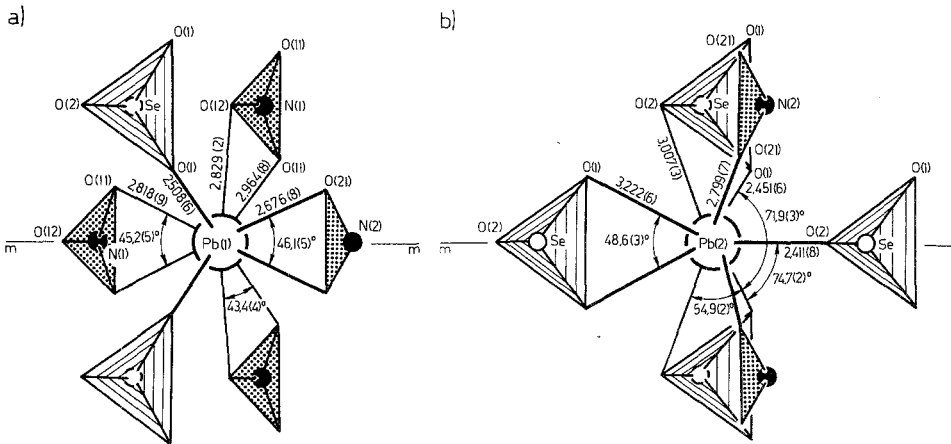


Abb. 2. Die Koordinationspolyeder des (a) Pb(1)- und (b) Pb(2)-Atoms im Pb₂(NO₂)(NO₃)(SeO₃); interatomare Abstände sind in Å, Bindungswinkel in ° angeführt (die Standardabweichungen werden in runden Klammern in Einheiten der letzten Stellen angeführt)

Pb(2)—O-Winkel zwischen benachbart gelegenen Liganden betragen zwischen 48.6(3)° und 71.9(3)°; als Winkelsumme ergibt sich 343.1°. Das Pb(2)-Atom ist also deutlich aus der mittleren durch diese sechs Liganden definierten Ebene herausgehoben, und zwar in Richtung auf die drei O-Atome O(2) [kürzester Pb—O-Abstand im Pb₂(NO₂)(NO₃)(SeO₃)] und O(21) (2 ×). Daraus resultiert eine einseitige Koordinationsfigur. Auch solche entsprechen der allgemeinen kristallchemischen Erfahrung [4].

Die interatomaren Abstände und Bindungswinkel in den drei verschiedenen Aniongruppen dieser Verbindung sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Alle O—O-Abstände der Aniongruppen sind gleichzeitig (die kürzesten) O—O-Kanten der Koordinationspolyeder der Pb-Atome. Dabei ist zumindest einer der Pb—O-Abstände einer solchen Kante länger als 2.65 Å. In der Nitratgruppe beträgt der Normalabstand des N(1)-Atoms zu der durch die drei O-Atome dieser Gruppe definierten Ebene

Tabelle 3. *Interatomare Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für die Aniongruppen im $\text{Pb}_2(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)(\text{SeO}_3)$; Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen in Klammern*

$\text{Se—O}(2) = 1.696(7)$	$\text{O}(2) \text{ O}(1) 2 \times$	2.56(1)	98.0(3)
$\text{Se—O}(1) = 1.701(6) 2 \times$	$\text{O}(1) \text{ O}(1)$	2.65(1)	102.4(4)
$\text{N}(1)—\text{O}(12) = 1.21(2)$	$\text{O}(12) \text{ O}(11) 2 \times$	2.15(1)	120.4(6)
$\text{N}(1)—\text{O}(11) = 1.26(1) 2 \times$	$\text{O}(11) \text{ O}(11)$	2.17(2)	118.7(12)
$\text{N}(2)—\text{O}(21) = 1.24(1) 2 \times$	$\text{O}(21) \text{ O}(21)$	2.10(2)	115.0(12)

0.06(3) Å (vgl. [5]). Es scheint wichtig, darauf hinzuweisen, daß der O—N(2)—O-Winkel in der Nitritgruppe geringfügig, aber signifikant kleiner ist als die drei O—N(1)—O-Winkel in der Nitratgruppe. Somit ist auch vom Standpunkt der Kristallchemie das Vorliegen einer NO_2 -Gruppe neben einer NO_3 -Gruppe belegbar. Dies wurde bisher nur in einigen wenigen anorganischen Verbindungen gefunden. Als Beispiele seien angeführt: $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)$ [6], $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [7], $[\text{Pd}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_3]_2 [\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_4$ [8], $\text{K}_3[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{NO}_3$ [9] und $\text{K}_2\text{Pb}(\text{NO}_2)_3(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [10].

Dank

Herrn Prof. Dr. J. Zemann danke ich für zahlreiche Diskussionen. Die Synthesen wurden aus Mitteln der „Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien“ unterstützt.

Literatur

- [1] Effenberger H (1987) Mineral Petrol 36: 3
- [2] International tables for X-ray crystallography, vol IV (1974) The Kynoch Press, Birmingham
- [3] Zachariasen WH (1967) Acta Crystallogr 23: 558
- [4] Sahl K (1970) Lead. In: Handbook of geochemistry. Springer, Berlin Heidelberg New York
- [5] Jarosch D, Zemann J (1983) Monatsh Chem 114: 267
- [6] Oonishi I, Fujimaki H, Muto F, Komiyama Y (1970) Bull Chem Soc Japan 43: 733
- [7] Oonishi I, Muto F, Komiyama Y (1969) Bull Chem Soc Japan 42: 2791
- [8] Boer FP, Carter VB, Turley JW (1971) Inorg Chem 10: 651
- [9] Hall D, Holland RV (1969) Inorg Chim Acta 3: 235
- [10] Nardelli M, Pelizzi G (1980) Inorg Chim Acta 38: 15