

Die Struktur des Dioptas, $\text{Cu}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

VON HANS GUNTHER HEIDE UND K. BOLL-DORNBERGER

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Laboratorium für Kristallstrukturanalyse, Berlin-Buch, Deutschland

MIT EINER EINLEITUNG VON E. THILO UND E. M. THILO

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Anorganische Chemie, Berlin-Adlershof, Deutschland

(Eingegangen am 21. Januar 1955)

The structure of diopase (space group $R\bar{3}$) has been determined, using Patterson and electron-density projections. Molecules of water lie between the six-membered rings Si_6O_{18} but cannot be readily expelled from the structure. The copper atoms are coordinated by a distorted octahedron of oxygen atoms and water molecules. The structure is not in agreement with that described by Below, Butusow & Golowastikow.

Einleitung

Nach den Angaben von Bragg (1930) sollte Dioptas $\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zur Gruppe der Orthosilikate und im speziellen zu der des Phenakits $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$ gehören. Demzufolge musste er als zweifach saures Monosilikat mit der Konstitutionsformel $\text{CuH}_2[\text{SiO}_4]$ aufgefasst werden. Nach unseren Erfahrungen an sauren Silikaten (Thilo, Funk & Wichmann, 1950) hätte eine so gebaute Verbindung beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Natriumalkoholat in eine alkalihaltige Verbindung übergehen müssen. Da das aber unter keinen Umständen zu beobachten war, konnte der Dioptas nur ein kristallwasserhaltiges Metasilikat

mit ringförmigem Anion wie der Beryll $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ oder mit langkettigen Anionen wie der Enstatit $[\text{Mg}(\text{SiO}_3)]_x$ sein.

Nach Untersuchungen von Butusow (1948) und von Below, Butusow & Golowastikow (1952) hat der Dioptas eine Struktur mit ringförmigen Anionen $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$, und das Wasser soll nach B. S. Beljankin und E. Alexeewa (von Butusow, 1948, zitiert) zeolitisch gebunden sein.

Auch wir haben die Entwässerungskurve aufgenommen und dabei festgestellt (Fig. 1), dass der Dioptas bei 100°C . langsam beginnend, von 400°C . ab schnell sein Wasser verliert, und obwohl von etwa 400°C . ab seine grüne Farbe sich mehr und mehr nach grau bis grau schwarz verfärbt, bleibt bis zum vollständigen Austreiben des Wassers bei etwa 700°C . das Gitter, Debyeaufnahmen zufolge, praktisch erhalten. Eine Wiederaufnahme des einmal abgegebenen Wassers findet auch im Autoklaven bei etwa 200°C . nicht statt. Bei $c. 800^\circ\text{C}$. bricht das Gitter zusammen. Debyeaufnahmen zeigen dann eindeutig nur die Linien des CuO . Daraus schliessen wir, dass das Wasser im Dioptas nur locker, aber nicht eigentlich zeolitisch gebunden ist, weil dann die Wasserabgabe reversibel sein würde, was wir nicht feststellen konnten.

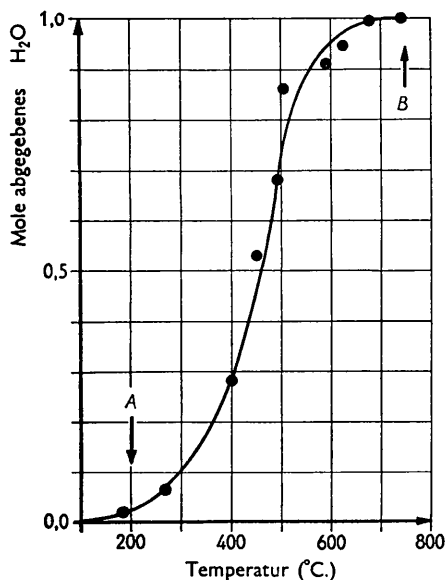
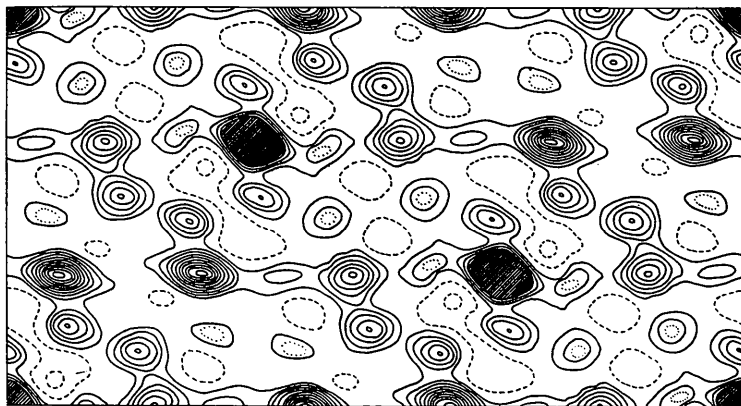


Fig. 1. Die Wasserabgabe aus Dioptas mit zunehmender Temperatur. Bei A Beginn der Verfärbung, bei B Zusammenbruch des Gitters.

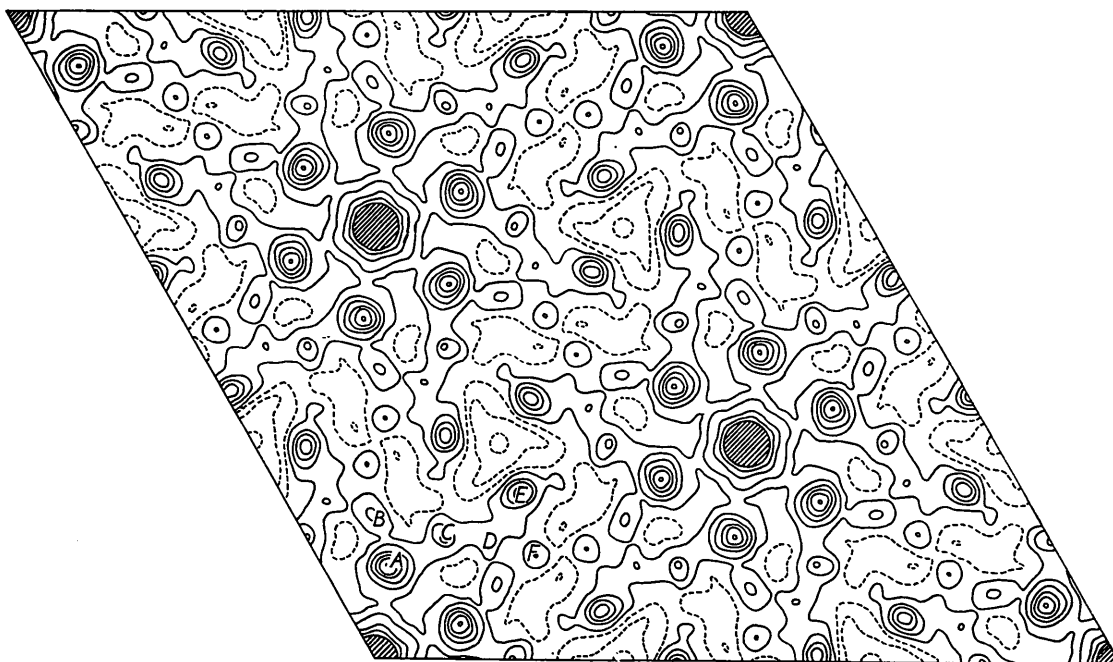
Experimentelles

Es wurde Dioptas aus der Kirgisensteppe untersucht. Dioptas kristallisiert im rhomboedrischen Kristallsystem, und zwar — wie die systematischen Auslöschungen zeigen — entweder in der Raumgruppe $R\bar{3}$ oder in $R3$. Da in dem Verhalten von Dioptas-Kriställchen nach Abkühlung in flüssiger Luft keine Pyroelektrizität erkennbar war,* wurde zunächst ange-

* Im Gegensatz hierzu fanden Martin (1931) und Wooster einen pyroelektrischen Effekt bei Dioptas.



(a)



(b)

Fig. 2. (a) $P(u, w)$: Patterson-Projektion auf die uw -Ebene. (b) $P(u, v)$: Patterson-Projektion auf die uv -Ebene.

nommen, dass seine Raumgruppe $R\bar{3}$ ist. Diese Annahme wird später durch eine sehr gute Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Struktur-faktoren bestätigt. Die Gitterkonstanten sind in der hexagonalen Beschreibung

$$a = 14,61 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad c = 7,80 \text{ \AA} .$$

Es befinden sich $Z = 18$ Formeleinheiten



in der zentrierten, dreifach primitiven hexagonalen Zelle, entsprechend einer berechneten Dichte von $3,27 \text{ g.cm.}^{-3}$ (pyknometrisch gemessene Dichte: $3,28 \text{ g.cm.}^{-3}$).

Sätze von Schwenkaufnahmen um verschiedene Achsen und eine grössere Anzahl von Aufnahmen nach de Jong-Bouman (Retigramme) mit Cu- und Mo-Strahlung wurden angefertigt, die Intensitäten durch Vergleich mit einer Schwärzungsskala unter Verwendung der 'multiple-film-technique' visuell geschätzt und in der üblichen Weise mit Polarisations- und Lorentzfaktor korrigiert. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet.

Gang der Strukturanalyse

Patterson-Projektionen auf die uw - und die uv -Ebene wurden berechnet (Fig. 2). Aus diesen lassen sich die

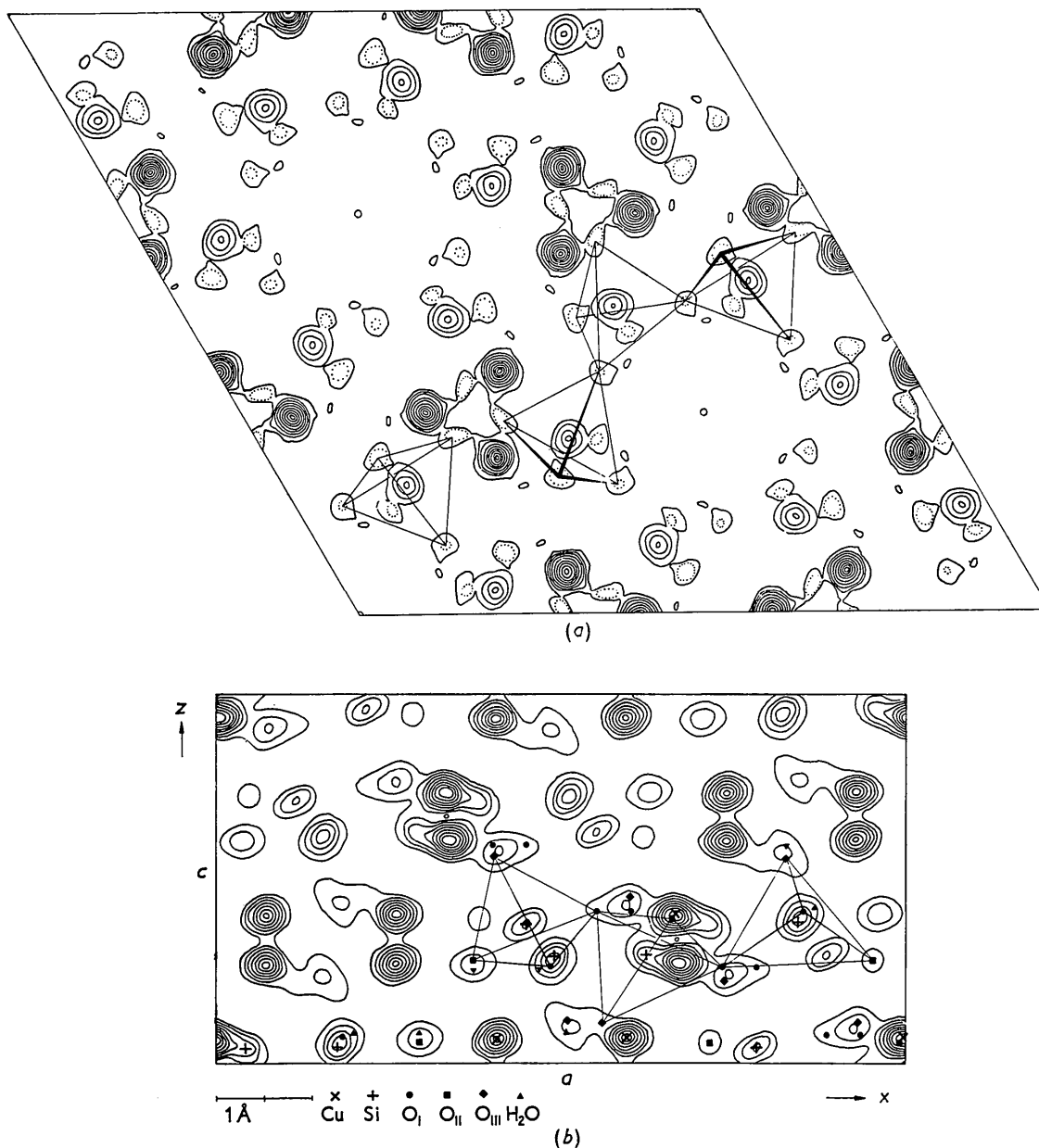


Fig. 3. (a) Elektronendichte-Projektion (entlang der c -Achse) auf die xy -Ebene. In den Projektionen der Sauerstoffatome ist eine Höhenschichtlinie mit halbem Niveauabstand punktiert eingezeichnet. (b) Elektronendichte-Projektion (entlang der b -Achse) auf die xz -Ebene.

xy -Koordinaten der Cu-Atome sehr leicht und eindeutig bestimmen. Für die z -Komponente bleiben zunächst noch vier Möglichkeiten offen. Sodann gelingt es in der Projektion $P(u, v)$ auch die Cu-Si-Gipfel aufzufinden und damit auch die xy -Koordinaten der Si-Atome einigermaßen genau festzulegen. Es ergibt sich folgende Verteilung für die Beiträge zu den Patterson-Gipfeln in $P(u, v)$:

Maximum	A	B	C	D	E	F
Anzahl d. Vektoren Cu-Cu	2		1		2	
Anzahl d. Vektoren Cu-Si	2	1		1	1	1
Rel. Gesamtgewicht	6	1	2	1	5	1

Damit ist $P(u, v)$ praktisch bereits restlos erklärt. Die verhältnismässig grosse Anzahl von Cu-O-Vektoren kann man sich in dieser Projektion so gleichmässig über die Elementarzelle verteilt vorstellen, dass sie die Lage der oben erklärten Maxima nicht wesentlich beeinflussen, sondern nur allgemein die Werte der Patterson-Funktion etwas anheben. Lediglich ein kleines Gebiet ist in $P(u, v)$ frei von diesem 'Untergrund' von Cu-O-Vektoren. Das erklärt sich leicht, denn man hat in den speziellen Punktlagen auf der $\bar{3}$ -Achse, aus Überlegungen über deren Zähligkeit heraus, keine Atome zu erwarten. Daraus folgt, dass in der Nähe

von $u, v = x_{\text{Cu}}, y_{\text{Cu}}$ keine Vektoren Cu-O auftreten dürften. Diese Stellen $x_{\text{Cu}}, y_{\text{Cu}}$ fallen mit den Maxima E zusammen. Die näheren Umgebungen von je drei solchen Maxima E überdecken sich zwischen diesen auf den dreizähligen Schraubenachsen z.B. in $u, v = \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$. Tatsächlich weist $P(u, v)$ dort seine bei weitem niedrigsten Werte auf. Eine entsprechende Deutung und Auffindung der Si-Atomlagen in der anderen Patterson-Projektion $P(u, w)$ gelingt zunächst noch nicht.

Die Anteile der Cu- und Si-Atome zu den $F(hki0)$ können nun berechnet und eine erste Vorzeichenfestlegung für die F_o vorgenommen werden. Eine damit berechnete Elektronendichte-Projektion zeigt deutlich die Cu- und Si-Atome. Darüber hinaus lassen sich verschiedene mögliche Lagen für die O-Atome erkennen, die alle nicht mit einer Orthosilikatstruktur, sondern nur mit Ringen von 6 Si-O-Tetraedern vereinbar sind. Auf Grund dessen kann man ein Strukturmodell fin-

den, das die Lagen der an Silizium gebundenen Sauerstoff-Atome enthält. Dann führt eine erneute Durchrechnung in der üblichen Weise mit einem Schlage zu einer gut aufgelösten Elektronendichte-Projektion, die alle Atome einzeln zeigt (Fig. 3(a)). Neben den Cu- und Si- sowie den vermuteten drei O-Atomen ergibt sich unzweifelhaft die Horizontal-Projektion des vierten O-Atoms. Danach lassen sich die z-Komponenten aller Atome mit Ausnahme des nicht zu einem Tetraeder gehörenden O_{IV} recht gut festlegen. Eine Elektronendichte-Projektion auf die xz -Ebene (Fig. 3(b)) bestätigt diese Struktur und ermöglicht eine Bestimmung von $z(\text{O}_{\text{IV}})$ (Tabelle 1).

Nach der letzten Verfeinerung ergibt ein Vergleich der beobachteten und berechneten $|F|$ -Werte (Tabelle 2) für die Reflexe der Zonen $hk*0$ und $0k*l$ sowie aller erfassten $1k*l$ den gleichen Wert für den Diskrepanzindex, nämlich

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} = 0,16$$

(aus insgesamt c. 340 Reflexen). Die zur Durchführung der Strukturanalyse nicht herangezogenen Intensitäten der Reflexe $1k*l$ wurden zur Sicherheit noch benutzt, um eine 'generalized projection' zu berechnen. Das Ergebnis steht in voller Übereinstimmung mit der hergeleiteten Struktur. Dass von Martin (1931) und Wooster, allerdings im Gegensatz zu unseren eigenen Beobachtungen, an Diopas-Kristallen ein pyroelektrischer Effekt gefunden wurde, während sich hier eine Struktur mit Symmetriezentrum ergeben hat, braucht zu keinen Zweifeln Anlass zu geben. Solche Unstimmigkeiten, die noch der Klärung bedürfen, wurden schon bei mehreren Strukturen festgestellt, z. B. beim Topas.

Tabelle 1. Atomkoordinaten, Atomabstände und Valenzwinkel

	x/a	y/a	z/c	$(x-y)/a$
Cu	0,406	0,403	0,068	0,003
Si	0,175	0,217	0,042	-0,042
O_I	0,066	0,183	-0,074	-0,117
O_{II}	0,284	0,292	-0,055	-0,008
O_{III}	0,159	0,263	0,223	-0,104
$\text{O}_{IV}(\text{H}_2\text{O})$	0,133	0,174	0,586	-0,041
O-O (Tetraederkanten)	$\text{O}_I\text{-O}_I$	2,61 Å	$\text{O}_I\text{-Si-O}_I$	108°
	$\text{O}_I\text{-O}_{II}$	2,75	$\text{O}_I\text{-Si-O}_{II}$	114
	$\text{O}_I\text{-O}_{III}$	2,46	$\text{O}_I\text{-Si-O}_{III}$	103
	$\text{O}_I\text{-O}_{IV}$	2,64	$\text{O}_I\text{-Si-O}_{IV}$	106
	$\text{O}_I\text{-O}_{III}$	2,60	$\text{O}_I\text{-Si-O}_{III}$	110
	$\text{O}_{II}\text{-O}_{III}$	2,72	$\text{O}_{II}\text{-Si-O}_{III}$	114
Si-O	Si-O_I	1,67		
	$\text{Si-O}_I'$	1,55	$\text{Si-O}_I\text{-Si}'$	139
	Si-O_{II}	1,60		
	Si-O_{III}	1,63		
Cu-O	$\text{Cu}'\text{-O}_{III}$	1,94	$\text{O}_{II}\text{-Cu}'\text{-O}_{III}$	92
	$\text{Cu}'\text{-O}_{III}$	2,02	$\text{O}_{III}\text{-Cu}'\text{-O}_{III}$	83
	$\text{Cu}'\text{-O}_{III}$	1,91	$\text{O}_{III}\text{-Cu}'\text{-O}_{III}$	95
	$\text{Cu}'\text{-O}_{II}$	1,96	$\text{O}_{II}\text{-Cu}'\text{-O}_{II}$	94
Cu-H ₂ O	$\text{Cu}'\text{-O}_{IV}$	2,61	$\text{O}_{IV}'\text{-Cu}'\text{-O}_{IV}$	167
	$\text{Cu}''\text{-O}_{IV}$	2,75	$\text{Cu}''\text{-O}_{IV}\text{-Cu}'$	72
H ₂ O-H ₂ O	$\text{O}_{IV}\text{-O}_{IV}$	2,67	$\text{O}_{IV}\text{-O}_{IV}\text{-O}_{IV}'$	98
O-H ₂ O	$\text{O}_I\text{-O}_{IV}$	2,85		
O-H ₂ O (Oktaederkanten)	$\text{O}_{III}\text{-O}_{IV}$	3,06		
	$\text{O}_{III}\text{-O}_{IV}$	3,25		
	$\text{O}_{II}\text{-O}_{IV}$	3,07		
	$\text{O}_{II}\text{-O}_{IV}$	3,89		
	$\text{O}_{III}\text{-O}_{IV}$	3,63		
	$\text{O}_{III}\text{-O}_{IV}$	2,97		
	$\text{O}_{II}\text{-O}_{IV}$	3,44		
	$\text{O}_{II}\text{-O}_{IV}$	3,07		
O-O (Oktaederkanten)	$\text{O}_{II}\text{-O}_{III}$	2,61		
	$\text{O}_{III}\text{-O}_{III}$	2,95		
	$\text{O}_{II}\text{-O}_{II}$	2,85		
	$\text{O}_{II}\text{-O}_{III}$	2,80		

Diskussion

In der so gefundenen Struktur liegen sechsgliedrige Ringe $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$ vor (Fig. 4), ähnlich wie im Beryll

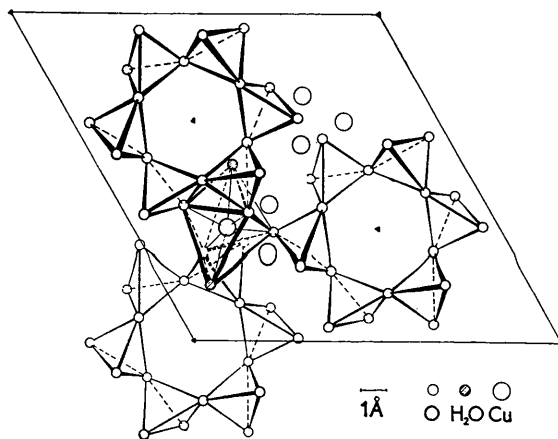


Fig. 4. Projektion der Atomlagen des Diopas auf die Basis-ebene. Die SiO_4 -Tetraeder sind durch ihre Kanten gekennzeichnet, ebenso ein Koordinations-Oktaeder um ein Cu-Atom. Es sind die Lagen einiger Cu und nur zweier H_2O angeben.

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Struktur Faktoren

 F_{hk*0} , F_{0k*l} und F_{1k*l} .

n bedeutet, dass die betreffende Interferenz nicht mit erkennbarer Intensität beobachtet wurde.

h k * l	F_{obs}	F_{calc}	h k * l	F_{obs}	F_{calc}	h k * l	F_{obs}	F_{calc}	h k * l	F_{obs}	F_{calc}
0 3 . 0	37	36	5,11,,0	42	-38	12,12,,0	n	5	0 3 . 2	131	115
0 6 . 0	15	-14	5,14,,0	n	0	13, 1,,0	35	-40	0 2 . 2	46	37
0 9 . 0	39	-39	5,17,,0	14	22	13, 4,,0	42	27	0 1 . 2	34	31
0,12,,0	37	40	6 3 . 0	73	-71	13, 7,,0	46	32	0 4 . 2	n	14
0,15,,0	34	39	6 6 . 0	60	-69	13,10,,0	n	2	0 7 . 2	67	59
0,18,,0	14	17	6 9 . 0	n	7	14, 2,,0	n	-11	0,10,,2	58	52
0,21,,0	14	-10	6,12,,0	n	0	14, 5,,0	n	-9	0,13,,2	n	8
1 1 . 0	86	-96	6,15,,0	n	7	14, 8,,0	n	-3	0,16,,2	36	-24
1 4 . 0	66	-68	7 1 . 0	50	-35	15, 3,,0	n	6	0,19,,3	28	21
1 7 . 0	n	-3	7 4 . 0	38	-35	15, 6,,0	9	-16	0,22,,3	n	-11
1,10,,0	47	-50	7 7 . 0	29	27	16, 1,,0	27	-22	0 5 . 3	9	5
1,13,,0	34	-35	7,10,,0	34	33	16, 4,,0	n	-7	0 8 . 3	n	-3
1,16,,0	n	-9	7,13,,0	31	27	16, 7,,0	8	-11	0 3 . 3	73	55
1,19,,0	n	2	7,16,,0	12	-11	17, 2,,0	n	1	0 0 . 3	87	89
2 2 . 0	51	-59	8 2 . 0	70	71	17, 5,,0	52	36	0 3 . 3	9	-12
2 5 . 0	55	53	8 5 . 0	n	5	18, 3,,0	n	-5	0 6 . 3	n	15
2 8 . 0	38	36	8 8 . 0	8	-5	19, 1,,0	n	-14	0 9 . 3	28	-18
2,11,,0	n	-9	8,11,,0	16	-15	20, 2,,0	30	18	0,12,,3	9	14
2,14,,0	n	-17	8,14,,0	n	7				0,15,,3	12	-5
2,17,,0	14	15	9 3 . 0	19	20	0 3 . 0	38	37	0,18,,4	n	14
3 3 . 0	17	23	9 6 . 0	n	14	0 6 . 0	14	-14	0,21,,4	9	-2
3 6 . 0	18	-19	9 9 . 0	37	-36	0 9 . 0	40	-38	0 7 . 4	31	-39
3 9 . 0	n	11	9,12,,0	n	-13	0,12,,0	37	39	0 4 . 4	12	13
3,12,,0	61	59	10, 1,,0	16	10	0,15,,0	33	37	0 7 . 4	11	15
3,15,,0	n	16	10, 4,,0	n	1	0,18,,1	n	-13	0 2 . 4	24	-26
3,18,,0	10	-12	10, 7,,0	43	42	0,21,,1	n	8	0 5 . 4	n	-4
4 1 . 0	26	30	10,10,,0	34	36	0,24,,1	95	89	0 8 . 4	29	25
4 4 . 0	57	-61	10,13,,0	n	3	0 7 . 1	40	36	0,11,,4	18	-4
4 7 . 0	10	-10	11, 2,,0	n	-10	0 4 . 1	48	42	0,14,,4	20	-11
4,10,,0	n	1	11, 5,,0	39	29	0 7 . 1	13	10	0,17,,5	n	5
4,13,,0	19	-19	11, 8,,0	n	-16	0 2 . 1	80	85	0,20,,5	20	19
4,16,,0	14	-18	11,11,,0	15	-15	0 5 . 1	92	94	0 8 . 5	29	-38
5 2 . 0	96	104	12, 3,,0	28	32	0 8 . 1	18	18	0 5 . 5	n	-20
5 5 . 0	94	92	12, 6,,0	30	-24	0,11,,1	27	-21	0 2 . 5	46	-46
5 8 . 0	25	27	12, 9,,0	n	0	0,14,,1	n	5	0 1 . 5	22	28
						0,17,,1	34	35	0 4 . 5	n	4
						0,20,,2	27	30	0 7 . 5	9	9
						0,23,,2	n	4	0,10,,5	59	-54
						0,26,,2	9	-15	0,13,,5	n	3
						0 8 . 2	28	-25	0,16,,5	18	-17
0,12,,6	24	-33	1 1 . 0	88	-95	1 3 . 4	20	27	1 2 . 9	n	-1
0 3 . 6	13	15	1 4 . 0	67	-68	1 6 . 4	n	5	1 1 . 9	n	-1
0 6 . 6	16	11	1 7 . 0	n	-3	1 3 . 4	37	-37	1,16,,7	37	-35
0 3 . 6	55	-43	1,10,,0	49	-50	1 0 . 4	n	13	1,13,,7	n	-4
0 0 . 6	115	-113	1,13,,0	35	-36	1 3 . 4	145	134	1,10,,7	n	6
0 3 . 6	n	-5	1,15,,1	19	-28	1 6 . 4	78	76	1 7 . 7	61	-65
0 6 . 6	n	14	1,17,,1	n	-16	1 9 . 4	40	-46	1 4 . 7	98	-99
0 9 . 6	n	13	1 9 . 1	n	-12	1,12,,4	n	-16	1 7 . 7	12	12
0,12,,6	13	-19	1 8 . 1	46	-42	1,15,,5	56	-50	1 2 . 7	46	-49
0,15,,6	38	-41	1 3 . 1	84	-83	1,18,,5	n	-7	1 5 . 7	n	-3
0,18,,7	44	-46	1 0 . 1	11	12	1 7 . 5	50	59	1 8 . 7	95	-99
0 7 . 7	60	-57	1 3 . 1	40	-25	1 4 . 5	120	119	1,11,,7	51	-60
0 4 . 7	n	-2	1 6 . 1	16	-11	1 7 . 5	23	32	1,14,,7	n	0
0 7 . 7	n	3	1 9 . 1	36	-43	1 2 . 5	21	-13	1,17,,7	46	-55
0 2 . 7	20	-23	1,12,,1	n	-5	1 5 . 5	25	-32	1 9 . 7	60	-64
0 5 . 7	61	-59	1,15,,1	18	-22	1 8 . 5	74	62	1 6 . 7	39	35
0 8 . 7	n	0	1,17,,2	n	-9	1,11,,5	26	34	1 3 . 7	13	-11
0,11,,7	n	8	1,19,,2	72	-77	1,14,,6	n	18	1 0 . 7	34	35
0 8 . 8	23	-24	1,17,,2	n	-18	1 8 . 6	43	-35	1 3 . 7	173	-194
0 5 . 8	66	-64	1 7 . 2	15	19	1 5 . 6	n	10	1 6 . 7	122	-105
0 2 . 8	31	-26	1 4 . 2	66	61	1 2 . 6	89	80	1 9 . 7	n	0
0 1 . 8	n	-3	1 7 . 2	36	35	1 1 . 6	89	80	1,12,,7	35	31
0 4 . 8	9	11	1 2 . 2	44	-39	1 4 . 6	n	5	1,14,,7	57	-53
0 7 . 8	28	-19	1 5 . 2	56	-44	1 7 . 6	n	4	1,17,,7	n	-12
0,10,,8	58	-55	1 8 . 2	n	-4	1,10,,6	n	9	1 8 . 7	68	60
0 6 . 9	n	3	1,11,,2	n	-3	1 9 . 7	36	24	1 5 . 7	27	28
0 3 . 9	42	-37	1,14,,2	16	-21	1 6 . 7	25	25	1 2 . 7	105	-96
0 0 . 9	67	-64	1,16,,3	31	32	1 3 . 7	n	25	1 1 . 7	105	-96
0 3 . 9	n	-6	1,18,,3	n	27	1 0 . 7	n	3	1 4 . 7	26	24
0 6 . 9	n	10	1 8 . 3	100	-90	1 3 . 7	84	79	1 7 . 7	n	-10
0, 7,,10	n	-5	1 5 . 3	n	11	1 6 . 7	35	29	1,10,,7	n	-1
0, 2,,10	n	-4	1 2 . 3	48	54	1 9 . 7	n	1	1,13,,7	78	-74
0, 5,,10	37	-29	1 1 . 3	48	54	1 7 . 8	n	12	1,15,,7	48	55
			1 4 . 3	41	-40	1 4 . 8	n	12	1,18,,7	40	50
1,17,,0	37	-46	1 7 . 3	29	-29	1 7 . 8	n	-3	1 7 . 8	54	-53
1,11,,0	20	12	1,10,,3	28	-35	1 2 . 8	35	36	1 4 . 8	102	-86
1 8 . 0	42	-38	1,13,,3	68	71	1 5 . 8	n	7	1 7 . 8	n	15
1 5 . 0	29	29	1,15,,4	n	-9	1 8 . 8	45	28	1 2 . 8	11	8
1 2 . 0	68	-95	1,17,,4	n	30	1 5 . 9	n	1	1 5 . 8	n	6

und im Cordierit. Diese Anionen-Komplexe werden durch die Cu-Ionen zusammengehalten. Das Sauerstoffatom O_{IV} kann eindeutig als H₂O-Molekül identifiziert werden, da Hydroxylgruppen auf Grund der Atomabstände auszuschliessen sind. Es zeigt sich nämlich, dass die freien O-Ecken der Tetraeder (O_{II} und

O_{III}) beide gleich fest an je zwei Cu gebunden sind, während O_{IV} mit wesentlich grösserem Abstand nicht an ein Cu gebunden erscheint. Eine etwaige Cu-OH-Bindung würde einen interatomaren Abstand von 2,25–2,30 Å bedingen. Die Ringe (Si₆O₁₈)¹²⁻ liegen so übereinander, dass sie röhrenförmige Hohlräume bil-

den, was schon bei der Besprechung von $P(u, v)$ deutlich zutage trat. Jedoch befinden sich die den Ringzusammenhalt gebenden O-Atome zickzackförmig abwechselnd in verschiedenen Höhen z. Wegen dieser Verkantung der Tetraeder sind die O_I nur 2,34 Å von der dreizähligen Achse entfernt, so dass die lichte Weite der Ringe zu klein wird, um die H_2O -Moleküle ohne weiteres durch die Ringe hindurch und aus dem Kristallgitter heraus- oder wieder hineintreten zu lassen. Dies erklärt gut die schwere und nicht reversible Wasserabgabe des Dioptas, den man folglich auch nicht zu den Zeolithen rechnen darf.

Die Koordination der Cu-Atome ist 6-zählig. Die nächsten Nachbarn sind 4 O-Atome, die das Cu ungefähr in Form eines Quadrates mit dem mittleren Abstand $\text{Cu}-\text{O} = 1,96$ Å umgeben und mit dem Cu nahezu in einer Ebene liegen. Die 6er-Koordination wird durch zwei H_2O -Moleküle nahezu oktaedrisch mit den Abständen $\text{Cu}-\text{H}_2\text{O} = 2,61$ und $2,75$ Å ergänzt. So befinden sich die Cu-Atome in verzerrten Oktaederlücken. Diese Koordination wurde für Cu-Atome schon häufig gefunden (Wells, 1947, 1949). Jedes Cu ist mit der Bindungsstärke $\frac{1}{2}$ an je vier O gebunden (freie Tetraederecken der Ringe), wobei diese vier O zu jeweils drei verschiedenen Ringen Si_6O_{18} gehören (zwei O gehören also zu dem gleichen Ring, aber zu verschiedenen Tetraedern). Umgekehrt ist jedes O, das nur zu einem Si-Tetraeder gehört, je mit der Bindungsstärke $\frac{1}{2}$ an zwei verschiedene Cu gebunden. Die Pauling'sche elektrostatische Valenzregel ist also vollständig erfüllt.

Betrachtet man die Lage und Umgebung der Wasserteilchen genauer, so fällt auf, dass der kürzeste interatomare Abstand zwischen den Wasserteilchen selbst besteht. Er ist mit $2,67$ Å etwas kleiner als der in der Struktur des Eises ($2,76$ Å), und auch der Winkel, der in diesem Ring aus sechs H_2O -Molekülen auftritt, ist mit 98° nur wenig verschieden von dem Tetraederwinkel. Aus diesen Gründen kann man vermuten, dass die H_2O -Moleküle hier auch in einer der Hydroxylbindung ähnlichen Art und Weise aneinander

gebunden sind. Denkt man sich die Wassermoleküle durch zwei positive und zwei negative Ladungen an den Ecken eines Tetraeders verkörpert, dann werden sich in dem H_2O -Ring vermutlich immer Gebiete entgegengesetzter Ladung berühren, während sich die Wassermoleküle mit den beiden übrigen 'Ecken' nach den aussen liegenden Cu- und O-Ionen orientieren werden. Allerdings kann die genaue Lage der H-Protonen durch diese Betrachtung nicht erhalten werden.

Von Butusow (1948) und von Below, Butusow & Golowastikow (1952) wurde kürzlich eine Struktur des Dioptas angegeben, die von der hier gefundenen beträchtlich abweicht. Dort ist die Lage der Sauerstoff-Tetraeder eine wesentlich andere, woraus sich natürlich auch andere und z.T. unwahrscheinliche Atomabstände ergeben. Es treten z.B. $\text{Cu}-\text{H}_2\text{O}$ -Abstände auf, die nicht grösser sind als kürzeste $\text{Cu}-\text{O}$ -Abstände. Ausserdem ergibt sich eine andere, eine unregelmässig fünffache Cu-Koordination. Ferner ist das elektrostatische Valenzprinzip nicht gut erfüllt und die schwere, nicht reversible Wasserabgabe des Dioptas kaum zu erklären (da die 6 Atome O_I eines Ringes dort praktisch in einer Ebene liegen). Demgegenüber erscheint die oben angegebene Struktur genügend gut gesichert durch die gut aufgelösten Elektronendichteprojektionen und durch den Vergleich der Struktur-faktoren. Darüber hinaus entspricht die hier gefundene Struktur besonders hinsichtlich der Koordination des Cu-Atoms völlig den sonstigen kristalchemischen Erfahrungen.

Literatur

- BELOW, N. W., BUTUSOW, W. P. & GOLOWASTIKOW, N. I. (1952). *Dokl. Akad. Nauk, SSSR.* **87**, 953.
 BRAGG, W. L. (1930). *Z. Kristallogr.* **74**, 237.
 BUTUSOW, W. P. (1948). *Trudy II-j Rentgenowskoj Konferencii, g.*
 MARTIN, A. J. P. (1931). *Miner. Mag.* **22**, 519.
 THEILO, E., FUNK, H. & WICHMANN, E. M. (1950). *Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin.* Nr. 4.
 WELLS, A. F. (1947). *J. Chem. Soc.* p. 1670.
 WELLS, A. F. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 175.