

# Neubestimmung der Kristallstruktur von Azurit, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$

VON G. GATTOW UND J. ZEMANN

Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität Göttingen, Deutschland

(Eingegangen am 14. April 1958)

The re-examination of Brasseur's structure for azurite,  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ , has shown that it is fundamentally wrong. The atomic arrangement is determined by two-dimensional Patterson- and Fourier-work. The final  $R$ -values for the three principal zones (all reflexions included) are:  $R'_{[100]} = 0,124$ ,  $R'_{[010]} = 0,080$ ,  $R'_{[001]} = 0,079$ . All copper atoms are surrounded in planar square coordination by four neighbours: 2 O + 2 OH; further neighbours are rather irregular. The OH-groups belong to three copper atoms, each oxygen of the  $\text{CO}_3$ -groups to one copper. All interatomic distances are of the usual order of magnitude. Common structural features of deep blue  $\text{Cu}^{2+}$ -compounds are discussed.

## Einleitung

Nach Brasseur (1932) kristallisiert der Azurit,  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ , monoklin in der Raumgruppe  $C_{2h}^5$  mit den Identitätsperioden

$$a = 4,96 \pm 0,01, \quad b = 5,83 \pm 0,005 \quad \text{und} \quad c = 10,27 \pm 0,01 \text{ kX.} \\ (a:b:c = 0,851:1:1,762).$$

Nach seiner Strukturbestimmung soll das Cu, das eine zweizählige Punktlage besetzt, von 4 O + 2 OH und das auf der vierzähligen Punktlage sitzende Cu von 3 O + 2 OH umgeben sein. Im Rahmen einer systematischen Untersuchung der Kristallstrukturen von dunkelblauen  $\text{Cu}^{2+}$ -Verbindungen überprüften wir diese Angaben. Dabei zeigte es sich, dass mit Ausnahme der Cu-Lagen die Brasseur'sche Struktur grundsätzlich falsch ist (vgl. Gattow & Zemann, 1958). Aus diesem Grunde wurde eine Neubestimmung notwendig. Zur Untersuchung gelangte Azurit aus Tsumeb (Südwest-Afrika).

## Gitterkonstanten und Raumgruppe

Äquator-Weissenberg-Aufnahmen um [010] und [001] mit Cu  $K\alpha$ -Strahlung (Eichsubstanz:  $\text{SrF}_2$ ) und Precession-Aufnahmen (Äquator und 1. Schichtlinie) um [100], [010] und [001] mit Mo  $K\alpha$ -Strahlung ergaben für den Azurit eine monokline Elementarzelle mit den Dimensionen

$$a = 5,00 \pm 0,02, \quad b = 5,85 \pm 0,02, \quad c = 10,35 \pm 0,02 \text{ \AA}, \\ \beta = 92^\circ 20' \pm 20'.$$

Das daraus folgende Achsenverhältnis  $a:b:c = 0,855:1:1,769$  steht in guter Übereinstimmung zu den morphologisch bestimmten Werten  $0,8565:1:1,7688$ ,  $\beta = 92^\circ 25'$  (Dana's System, 1951). Mit einem Zellinhalt von  $\text{Cu}_6(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_4$  errechnet sich die röntgenographische Dichte zu  $d_R = 3,78 \text{ g.cm.}^{-3}$ . Als bester Wert für die experimentell bestimmte Dichte wird in Dana's System (1951)  $d_{\text{exp.}} = 3,773 \pm 0,003 \text{ g.cm.}^{-3}$  angegeben.

Die Laue-Symmetrie ist  $2/m-C_{2h}$ ; die systematischen Auslöschungen [( $0k0$ ) nur mit  $k = 2n$ , ( $h0l$ ) nur mit  $l = 2n$ , ( $hkl$ ) in allen Ordnungen vorhanden] führen auf die Raumgruppe  $P2_1/c-C_{2h}^5$ . Im Zuge der Strukturbestimmung zeigte es sich, dass zwei Cu-Atome die spezielle Punktlage 2(a), der Rest der Cu-Atome und die übrigen Atome des Azurits jedoch die allgemeine vierzählige Punktlage 4(e) besetzen:

$$2(a): 0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$$

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

## Strukturbestimmung

Für die Untersuchungen wurden ca. 0,2 mm. starke, senkrecht zu den drei Hauptachsen orientiert geschliffene Kristallplatten verwendet. Aus Precession-Aufnahmen um [100], [010] und [001] mit Mo-Strahlung (Zr-Folie,  $\mu = 30^\circ$ , Reflexe bis zu  $\sin \theta/\lambda = 0,70 \text{ \AA}^{-1}$  erfasst) wurden  $0kl$ -,  $h0l$ - und  $hkl$ -Intensitäten nach der 'multiple-exposure method' (Belichtungszeiten:  $\frac{1}{4}$  bis 16 Stunden) im Vergleich zu einer Intensitätsskala geschätzt. Die Lorentz-Polarisationsfaktoren und die  $(\sin \theta/\lambda)$ -Werte für die einzelnen Reflexe wurden graphisch ermittelt. Die Absorption brauchte nicht berücksichtigt zu werden, da sie bei der vorliegenden Untersuchungsmethode für alle Reflexe einer Zone gleich gross ist.

Zur Berechnung der Strukturamplituden wurde die Atomstreurolle für  $\text{Cu}^{2+}$  aus den Angaben für  $\text{Cu}^+$  extrapoliert; für C wurden die atomaren Streuwerte, für OH die Werte von  $\text{F}^-$  verwendet. Für die Sauerstoffe wurden die Streuwerte von  $\text{O}^{2-}$  (aus den Daten für O extrapoliert) benutzt, wobei die Annahme zugrunde gelegt wurde, dass sich die zwei Elektronen der  $\text{CO}_3^{2-}$ -Gruppe auf die 3 Sauerstoffe gleichmässig verteilen. Die Streuvermögen wurden der Arbeit von Berghuis et al. (1955) entnommen.

Die Berechnung der Patterson-, Fourier- und Differenz-Synthesen (Stützpunktdichte:  $a/30$ ,  $b/30$  und

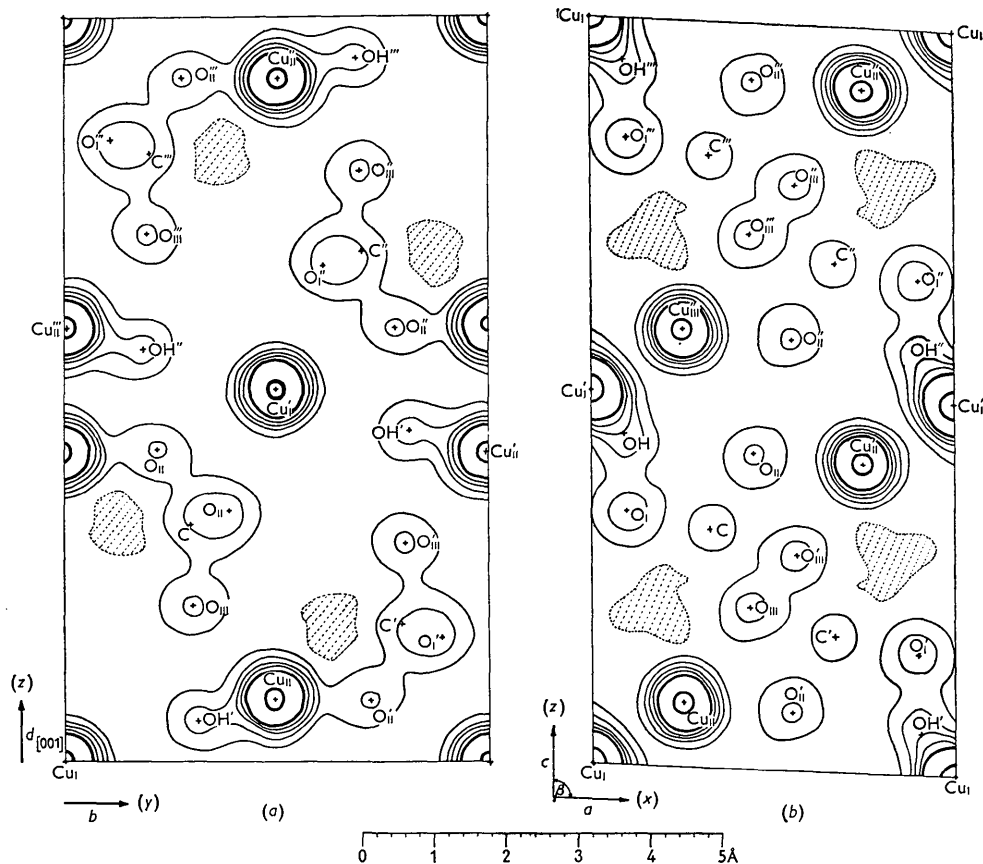


Fig. 1. Fourier-Projektion (a) nach [100] und (b) nach [010]. Die Höhenschichtlinien sind stark von 20 zu 20  $e \cdot \text{Å}^{-2}$  gezeichnet. Bis zu 20  $e \cdot \text{Å}^{-2}$  sind die Linien im Abstände von 4 zu 4  $e \cdot \text{Å}^{-2}$  dünn ausgezogen.  $F_{000}$  theoretisch eingeführt; die Konvergenzfaktoren für die  $F_o$  betragen  $\exp[-4,0(\sin \theta/\lambda)^2]$ .

$c/60$ ), sowie die Bestimmung des  $B$ -Wertes des isotropen Temperaturfaktors und des Umrechnungsfaktors von relativen auf absolute Strukturamplituden  $F_o$  erfolgte nach den üblichen Methoden. Es wurden Patterson-Projektionen nach [100] und [010] gerechnet. Aus diesen Projektionen konnten leicht die Schwerpunkte der Cu-Atome gefunden werden:  $2\text{Cu}_I$  besetzen die zweizählige Punktlage  $2(a)$ , d.h. sie befinden sich im Symmetriezentrum, die restlichen  $4\text{Cu}_{II}$  besetzen die allgemeine Punktlage  $4(e)$ . Die weitere Lösung der Struktur erfolgte mit Hilfe der Minimumfunktion nach Buerger (1951), welche vor allem in der Zone [010] unmittelbar die Anordnung der leichteren Atome ergab. Mit den so gefundenen rohen Parameterwerten wurden Fourier-Synthesen nach [100] und [010] gerechnet und schrittweise verfeinert. Abschliessend wurde je eine  $(F_o - F_c)$ -Synthese durchgeführt. Auf eine Verfeinerung der Projektion nach [001] wurde wegen starken Überlagerungen der Atome verzichtet (z.B. fallen  $4\text{O} + 2\text{C}$  so nahe aufeinander, dass das entstehende Maximum fast so hoch wie das von Cu ist). Ein Vergleich der  $z$ -Parameter, die aus den Projektionen nach [100] und [010] unabhängig voneinander ermittelt wurden, ergab eine Übereinstim-

mung von durchschnittlich  $\pm 0,002$ ; für die abschliessenden Rechnungen wurde mit den Mittelwerten gearbeitet. Fig. 1 zeigt die Fourier-Projektionen der Elementarzelle nach [100] und nach [010].

In Tabelle 1 sind die gefundenen Parameter ange-

Tabelle 1. Parameter

Atomart	Punktlage	Parameter		
		$x$	$y$	$z$
$\text{Cu}_I$	$2(a)$	0	0	0
$\text{Cu}_{II}$	$4(e)$	0,252	0,495	0,085
OH	$4(e)$	0,092	0,812	0,444
C	$4(e)$	0,329	0,298	0,319
$\text{O}_I$	$4(e)$	0,098	0,390	0,338
$\text{O}_{II}$	$4(e)$	0,447	0,224	0,421
$\text{O}_{III}$	$4(e)$	0,431	0,303	0,212

geben; die durchschnittliche Genauigkeit beträgt für die Cu-Atome  $\pm 0,002$ , für C, OH und die Sauerstoffe  $\pm 0,004$ . Die mit diesen endgültigen Parameterwerten berechneten Strukturamplituden  $F_c$  und die beobachteten absoluten Strukturamplituden  $F_o$  sind für die Projektionen nach [100], [010] und [001] in den Tabellen 2, 3 und 4 zusammengestellt. Die  $F_c$  beziehen

Tabelle 2. Vergleich zwischen  $F_c$  und  $F_o$  der Okl-Reflexe

OkI	$F_c$	$ F_o $	OkI	$F_c$	$ F_o $	OkI	$F_c$	$ F_o $
020	+36,4	38,4	034	-10,3	9,7	058	-0,3	(3,5)
040	+55,6	53,2	044	+0,7	(3,1)	068	-0,2	(3,1)
060	+36,5	33,8	054	+2,6	(3,3)	019	+7,0	10,2
080	+19,4	18,3	064	+2,8	(3,3)	029	-2,2	(3,3)
011	-19,8	22,0	074	-4,3	(3,1)	039	+10,6	13,1
021	+25,4	25,6	015	+63,5	63,9	049	-0,7	(3,5)
031	-3,7	6,3	025	-1,2	(2,7)	059	+9,9	11,2
041	-6,8	6,1	035	+47,0	42,5	069	-4,4	(2,7)
051	-21,4	20,6	045	-4,4	(3,2)	0,0,10	+25,2	27,1
061	+5,2	5,0	055	+35,6	31,8	0,1,10	-9,9	9,7
071	-2,4	(3,2)	065	+5,2	(3,3)	0,2,10	+24,5	24,3
081	-0,9	(2,2)	075	+22,9	21,3	0,3,10	+4,7	(3,5)
002	+46,3	43,6	006	-22,0	20,2	0,4,10	+25,6	24,4
012	+10,5	9,0	016	-11,7	11,1	0,5,10	+0,1	(3,1)
022	+43,7	45,4	026	-9,0	11,1	0,1,11	-7,0	7,2
032	+0,2	(2,6)	036	+2,4	4,7	0,2,11	-3,2	(3,5)
042	+37,3	36,0	046	-21,2	16,6	0,3,11	-13,8	12,4
052	+0,3	(3,3)	056	+3,2	(3,5)	0,4,11	-3,3	4,8
062	+25,6	22,3	066	-10,7	10,7	0,5,11	-3,0	5,6
072	-9,3	(3,2)	076	-3,4	(2,7)	0,0,12	+32,8	35,0
082	+16,4	15,9	017	+54,9	56,0	0,1,12	+4,5	6,1
013	+15,0	14,3	027	+9,9	12,9	0,2,12	+29,4	31,5
023	+1,6	(2,4)	037	+25,7	28,2	0,3,12	-3,4	(3,3)
033	+30,6	30,0	047	-8,4	6,7	0,4,12	+24,6	27,0
043	+7,1	6,8	057	+34,8	33,0	0,1,13	-4,1	7,9
053	+17,3	15,9	067	+0,4	(3,2)	0,2,13	-0,8	(3,2)
063	+0,4	(3,3)	077	+15,6	16,5	0,3,13	-3,3	5,6
073	+11,7	10,1	008	-15,9	19,6	0,0,14	+17,3	19,5
004	-5,6	5,6	018	+3,7	(3,0)	0,1,14	+6,7	8,6
014	-5,6	4,8	028	+13,7	10,9			
024	-3,5	(2,6)	038	+5,9	(3,3)			
			048	-0,7	(3,5)			

Tabelle 3. Vergleich zwischen  $F$  und  $F_o$  der hOl-Reflexe

hOl	$F_c$	$ F_o $	hOl	$F_c$	$ F_o $	hOl	$F_c$	$ F_o $
100	+20,2	23,2	008	-17,0	19,7	204	+48,8	48,6
200	-1,8	(2,9)	108	+54,2	55,4	304	-27,8	25,8
300	+17,4	17,7	208	+28,2	31,9	404	+12,2	12,2
400	+39,2	40,2	308	-4,6	9,1	504	+28,4	25,2
500	+4,0	(4,5)	408	+11,6	10,4	604	+24,8	21,9
600	-21,2	20,0	508	+36,8	37,0	106	+23,6	26,3
002	+46,4	46,4	0,0,10	+28,2	29,2	206	+40,2	36,7
102	+13,2	12,3	1,0,10	+15,6	18,3	306	+22,6	22,6
202	+14,6	15,5	2,0,10	+0,2	(4,8)	406	-26,8	28,9
302	+65,6	65,9	3,0,10	-15,8	20,1	506	+11,7	12,5
402	+38,8	38,4	4,0,10	+29,4	25,9	606	+34,6	31,9
502	-12,4	12,5	0,0,12	+38,2	40,2	108	-20,0	17,0
602	-5,2	(4,8)	1,0,12	+8,2	13,2	208	+20,0	21,1
004	-6,0	8,2	2,0,12	-18,0	18,6	308	+31,8	29,5
104	-17,6	22,4	3,0,12	+9,2	8,6	408	+1,8	(4,8)
204	+41,0	41,3	0,0,14	+20,8	18,8	508	-2,4	(4,6)
304	+61,4	60,6	1,0,14	-12,0	12,0	1,0,10	-12,2	14,9
404	-12,4	12,1	102	+62,0	59,0	2,0,10	-5,8	(3,3)
504	+5,6	(4,8)	202	-6,0	8,8	3,0,10	+45,0	41,6
604	+19,2	20,5	302	-32,8	31,2	4,0,10	+26,2	23,0
006	-23,0	22,8	402	+28,2	31,5	1,0,12	+15,6	13,6
106	+33,8	34,1	502	+32,4	33,4	2,0,12	-4,2	9,1
206	+55,2	57,0	602	+2,4	(4,8)	3,0,12	+14,8	13,6
306	+17,6	22,0	104	+56,6	55,1	1,0,14	+24,0	23,2
406	-9,0	13,9						
506	+8,4	8,8						
606	+34,0	37,3						

Tabelle 4. Vergleich zwischen  $F_c$  und  $F_o$  der  $hk0$ -Reflexe

$hk0$	$F_c$	$ F_o $	$hk0$	$F_c$	$ F_o $	$hk0$	$F_c$	$ F_o $
100	+23,9	23,0	420	+48,2	47,5	150	-5,1	5,6
200	-2,2	(2,0)	520	+13,0	13,0	250	+1,3	(3,4)
300	+17,1	17,2	620	-6,3	7,8	350	-4,1	(3,4)
400	+38,2	40,8				450	+1,2	(3,4)
500	+2,7	5,7	130	-1,8	(2,7)			
600	-19,5	19,4	230	-19,3	18,8	060	-39,6	40,7
700	+10,9	9,3	330	+2,6	(3,1)	160	+13,7	13,4
			430	-9,0	9,5	260	-11,6	12,0
110	-15,0	17,2	530	+1,5	(3,4)	360	+13,6	14,0
210	+24,6	25,6	630	-1,9	(3,1)	460	+27,3	32,1
310	-9,9	11,0						
410	+10,1	11,0	040	+57,2	53,9	170	-1,8	(3,1)
510	-4,4	(3,5)	140	+5,1	8,2	270	+8,7	9,2
610	+5,6	7,0	240	-13,9	15,4	370	+9,1	7,6
			340	+16,1	15,9			
020	+36,6	37,4	440	+40,4	37,9	080	+21,6	20,5
120	+38,9	37,6	540	+12,5	13,2	180	+7,7	9,3
220	-32,4	33,4	640	-7,2	8,7			
320	+22,8	20,9						

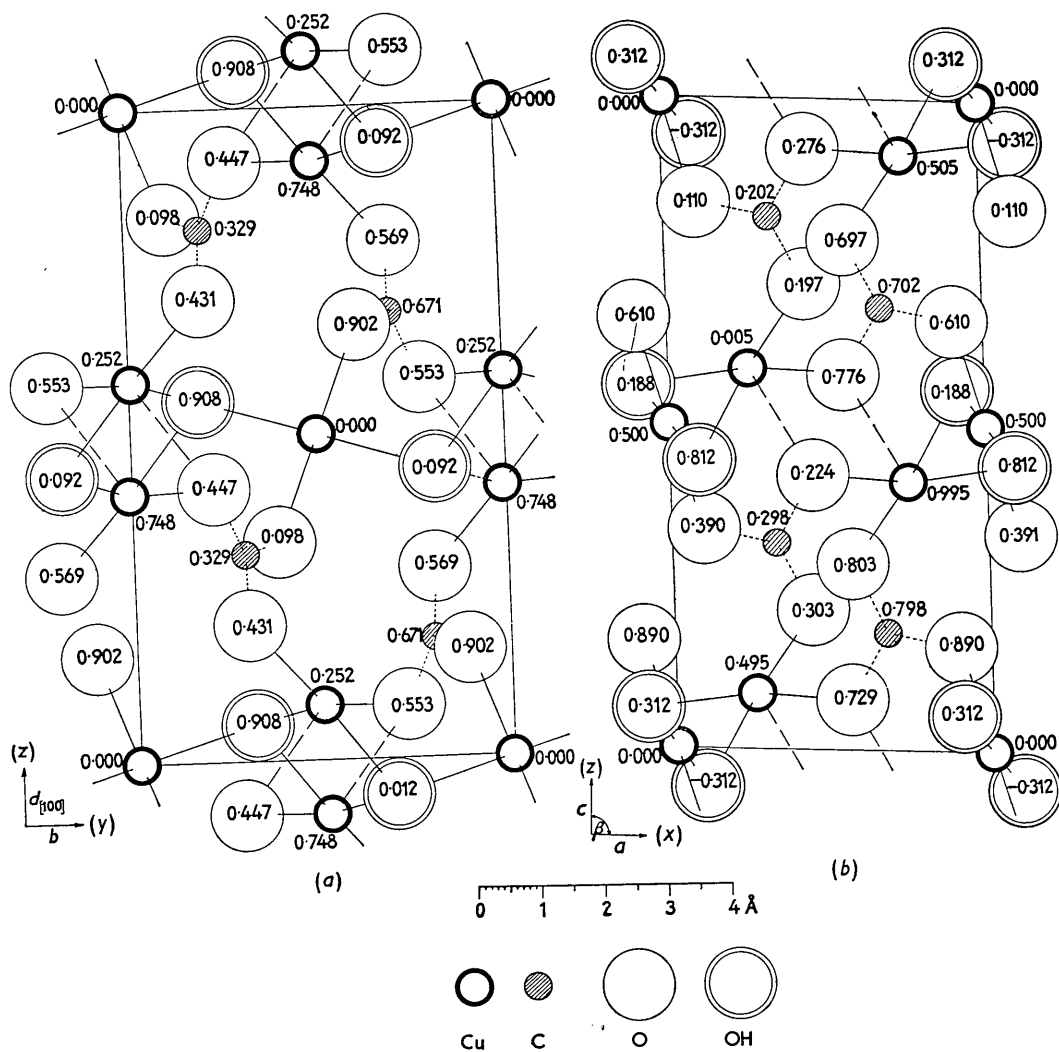


Fig. 2. Projektion der Atomschwerpunkte (a) nach  $[100]$  und (b) nach  $[010]$ . Die planar quadratischen Anordnungen um die Cu-Atome sind mit ausgezogenen Linien, die Verbindung von  $\text{Cu}_{\text{II}}$  zur fünften Koordinationsstelle gestrichelt und die  $\text{CO}_3$ -Gruppen punktiert dargestellt.

Tabelle 5. *Interatomare Abstände und Valenzwinkel*(Genauigkeit:  $\pm 0,05 \text{ \AA}$ )

		CO <sub>3</sub> -Gruppe:			
	C-O <sub>I</sub>	1,30 Å		∗ O <sub>I</sub> -C-O <sub>II</sub>	113,5°
	C-O <sub>II</sub>	1,27		∗ O <sub>II</sub> -C-O <sub>III</sub>	126,1
	C-O <sub>III</sub>	1,24		∗ O <sub>III</sub> -C-O <sub>I</sub>	121,9
	O <sub>I</sub> -O <sub>II</sub>	2,14			
	O <sub>II</sub> -O <sub>III</sub>	2,23			
	O <sub>III</sub> -O <sub>I</sub>	2,22			
Koordinationspolyeder um das Cu <sub>I</sub> -Atom:					
Planare 4-Koordination	Cu <sub>I</sub> -OH	1,98 Å (2 ×)		∗ O <sub>I</sub> -Cu <sub>I</sub> -OH	89,0°
	Cu <sub>I</sub> -O <sub>I</sub>	1,88 (2 ×)		∗ O <sub>I</sub> -Cu <sub>I</sub> -OH''	91,0
	O <sub>I</sub> -OH	2,70 (2 ×)			
	O <sub>I</sub> -OH''	2,75 (2 ×)			
	Cu <sub>I</sub> -O <sub>II</sub> '	2,90 (2 ×)		∗ O <sub>II</sub> '-Cu <sub>I</sub> -OH'	75,9°
	Cu <sub>I</sub> -O <sub>II</sub>	3,28 (2 ×)		∗ O <sub>II</sub> '-Cu <sub>I</sub> -OH'''	73,4
	Cu <sub>I</sub> -O <sub>III</sub>	3,50 (2 ×)		∗ O <sub>II</sub> '-Cu <sub>I</sub> -O <sub>I</sub> '	132,3
	Cu <sub>I</sub> -O <sub>III</sub>	4,20 (2 ×)		∗ O <sub>II</sub> '-Cu <sub>I</sub> -O <sub>I</sub> ''	47,5
Koordinationspolyeder um das Cu <sub>II</sub> -Atom:					
Planare 4-Koordination	Cu <sub>II</sub> -OH'	2,04 Å		∗ OH'-Cu <sub>II</sub> -OH'''	83,0°
	Cu <sub>II</sub> -OH'''	1,99		∗ OH'''-Cu <sub>II</sub> -O <sub>II</sub>	83,3
	Cu <sub>II</sub> -O <sub>III</sub>	1,92		∗ O <sub>I</sub> '-Cu <sub>II</sub> -O <sub>II</sub>	95,0
	Cu <sub>II</sub> -O <sub>II</sub> '	2,01		∗ O <sub>III</sub> -Cu <sub>II</sub> -OH'	99,2
	Cu <sub>II</sub> -O <sub>II</sub> ''	2,38		∗ O <sub>I</sub> -Cu <sub>II</sub> -O <sub>II</sub> '	132,6
	Cu <sub>II</sub> -O <sub>I</sub>	2,83			
'Oktaederkanten' (planare 4-Koordination)	OH'-OH'''	2,67			
	OH'''-O <sub>II</sub>	2,66			
	O <sub>I</sub> '-O <sub>III</sub>	2,90			
'Oktaederkanten'	O <sub>III</sub> -OH'	3,02			
	O <sub>II</sub> '-OH'''	3,01		∗ O <sub>II</sub> '-Cu <sub>II</sub> -OH'''	86,7°
	O <sub>II</sub> '-OH'	3,09		∗ O <sub>II</sub> '-Cu <sub>II</sub> -OH'	88,4
	O <sub>II</sub> '-O <sub>II</sub>	3,08		∗ O <sub>II</sub> '-Cu <sub>II</sub> -O <sub>II</sub>	89,6
	O <sub>II</sub> '-O <sub>III</sub>	3,02		∗ O <sub>II</sub> '-Cu <sub>II</sub> -O <sub>III</sub>	88,7
	O <sub>I</sub> -OH'	3,07		∗ O <sub>I</sub> -Cu <sub>II</sub> -OH'	76,2
	O <sub>I</sub> -OH'''	4,44		∗ O <sub>I</sub> -Cu <sub>II</sub> -OH'''	133,5
	O <sub>I</sub> -O <sub>III</sub>	2,22		∗ O <sub>I</sub> -Cu <sub>II</sub> -O <sub>III</sub>	51,4
	O <sub>I</sub> -O <sub>II</sub>	4,08		∗ O <sub>I</sub> -Cu <sub>II</sub> -O <sub>II</sub>	114,2
	Zusammenhang zwischen CO <sub>3</sub> -Gruppe und Koordinationspolyeder um die Cu-Atome:				
	Cu <sub>I</sub> -C	2,71 Å (2 ×)		∗ Cu <sub>I</sub> '-O <sub>I</sub> -C	116,1°
	Cu <sub>II</sub> -C	2,89		∗ Cu <sub>II</sub> -O <sub>II</sub> -C	122,4
	Cu <sub>II</sub> -C	2,70		∗ Cu <sub>II</sub> -O <sub>III</sub> -C	115,4
Zusammenhang zwischen den Koordinationspolyedern um Cu <sub>I</sub> und den Koordinationspolyedern um Cu <sub>II</sub> :					
	∗ Cu <sub>I</sub> -OH'-Cu <sub>II</sub>	108,9°		∗ Cu <sub>I</sub> -OH'''-Cu <sub>II</sub>	111,0°
	∗ Cu <sub>II</sub> -O <sub>I</sub> -Cu <sub>II</sub>	81,4		∗ Cu <sub>II</sub> '-O <sub>II</sub> -Cu <sub>II</sub>	89,6

sich auf eine Formeleinheit. Die eingeklammerten  $F_o$ -Werte sind nicht beobachtet worden; an ihrer Stelle sind die nach Hamilton (1955) berechneten wahrscheinlichen Werte aufgeführt. Die  $B$ -Werte der isotropen Temperaturfaktoren  $\exp[-B(\sin \theta/\lambda)^2]$  betragen:  $B_{[100]} = 0,43$ ,  $B_{[010]} = 0,00$  und  $B_{[001]} = 0,17$ .

Die Zuverlässigkeitsfaktoren  $R$  berechnet man zu

$$R_{[100]} = 0,08_8, \quad R_{[010]} = 0,07_2, \quad R_{[001]} = 0,06_6.$$

Werden auch die nicht beobachteten Reflexe berücksichtigt, dann wird

$$R'_{[100]} = 0,12_4, \quad R'_{[010]} = 0,08_0, \quad R'_{[001]} = 0,07_9.$$

Für die Strukturannahme von Brasseur (1932) sind die entsprechenden  $R$ -Werte für die Projektion nach  $[010]$ :  $R_{[010]} = 0,36_6$  und  $R'_{[010]} = 0,39_4$ .

### Beschreibung der Struktur und Diskussion

Die Projektion der Atomschwerpunkte nach  $[100]$  und  $[010]$  zeigt Fig. 2; Tabelle 5 gibt die interatomaren Abstände und die Valenzwinkel wieder.

Die Struktur des Azurits,  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ , ist aufgebaut aus den CO<sub>3</sub>-Gruppen und den Koordinationspolyedern um Cu<sub>I</sub> und Cu<sub>II</sub>. Die CO<sub>3</sub>-Gruppe bildet innerhalb der Fehlergrenzen ein gleichseitiges Dreieck mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von O-O = 2,20 Å, in dessen Schwerpunkt sich der Kohlenstoff mit einem mittleren Abstand C-O = 1,27 Å befindet. Die durchschnittliche Grösse des Valenzwinkels beträgt  $\sphericalangle$  O-C-O = 120,5°. Die erhaltenen C-O-Abstände stimmen mit den besten bis jetzt bestimmten Werten überein (vgl. Candlin, 1956; Sass, Vidale & Donohue, 1957; Zemmann, 1957). Weitere

O-Atome, bzw. OH-Gruppen sind vom C-Atom über 3,2 Å entfernt.

Das  $\text{Cu}_I$ -Atom ist von 2 O+2 OH planar quadratisch umgeben ( $\text{Cu}_I\text{-O} = 1,88$ ,  $\text{Cu}_I\text{-OH} = 1,98$  Å;  $\sphericalangle \text{O-Cu}_I\text{-OH} = 90^\circ$ ). Als nächst-weitere Nachbarn besitzt das  $\text{Cu}_I$ -Atom 2 C-Atome mit  $\text{Cu}_I\text{-C} = 2,70$  Å und 4 O-Atome im Abstände von  $\text{Cu}_I\text{-O} = 2,90$  ( $2\times$ ) und 3,28 Å ( $2\times$ ). Eine oktaedrische Umgebung für das  $\text{Cu}_I$ , wie sie von Brasseur (1932) beschrieben wurde, liegt keinesfalls vor; vielmehr liegen die 4 weiteren O-Atome so schiefwinklig zu der planaren 4-Koordination um das  $\text{Cu}_I$ , dass sie mit den 2 O+2 OH ein stark verzerrtes Prisma bilden. Weitere Nachbarn um das  $\text{Cu}_I$ -Atom sind 4 O-Atome mit  $\text{Cu}_I\text{-O} = 3,50$  ( $2\times$ ) und 4,20 Å ( $2\times$ ).

Die Koordination um das  $\text{Cu}_{II}$ -Atom ist 4+1(+1). Eine solche Koordination um das  $\text{Cu}^{2+}$  wurde bereits im  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  von Simerská (1954) und unabhängig davon von Mazzi (1955) festgestellt und von Gattow (1958) an der Kristallstruktur des  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  beschrieben. Als nächste Nachbarn besitzt das  $\text{Cu}_{II}$  2 O+2 OH mit einem mittleren Abstand von  $\text{Cu}_{II}\text{-O}$  (bzw. OH) = 1,99 Å, die das Kupfer ungefähr in Form eines Quadrates umgeben und mit diesem fast in einer Ebene liegen. Das  $\text{O}_{II}$ -Atom liegt im Abstände  $\text{Cu}_{II}\text{-O}_{II}'' = 2,38$  Å an einer 'Oktaederecke'.  $\text{O}_I$  würde formal die sechste 'Oktaederecke' besetzen, hat aber einen viel grösseren Abstand ( $\text{Cu}_{II}\text{-O}_I = 2,83$  Å) und ist auch stark seitlich verschoben:  $\sphericalangle \text{O}_{II}\text{-Cu-O}_I = 132,6^\circ$  statt  $180^\circ$  in einem Oktaeder! Der Abstand zwischen  $\text{Cu}_{II}$  und den C-Atomen beträgt  $\text{Cu}_{II}\text{-C} = 2,70$ , 2,71 und 2,89 Å.

Zwischen den  $\text{CO}_3$ -Gruppen und den Koordinationspolyedern um  $\text{Cu}_I$  und  $\text{Cu}_{II}$  besteht folgender Zusammenhang: Die drei O-Atome der  $\text{CO}_3$ -Gruppe gehören drei verschiedenen Cu-Koordinationspolyedern ( $1 \times \text{Cu}_I$ ,  $2 \times \text{Cu}_{II}$ ) an, wobei die durchschnittliche Winkelgrösse  $\sphericalangle \text{C-O-Cu} = 117,7^\circ$  beträgt.

Die planaren  $\text{O}_2\text{Cu}_I(\text{OH})_2$ -Gruppen werden über jeweils zwei planare  $\text{O}_2\text{Cu}_{II}(\text{OH})_2$ -Gruppen so untereinander verbunden, dass jedes OH drei quadratischen Cu-Koordinations gleichzeitig angehört. Dadurch bilden sich in Richtung der *b*-Achse Ketten aus (vgl. Fig. 3), die durch planare Bindungen zusammengehalten werden. Weitere Verknüpfungen zwischen den planaren  $\text{O}_2\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Gruppen (und zwar von  $\text{Cu}_I$  zu  $\text{Cu}_{II}$  und von  $\text{Cu}_{II}$  zu  $\text{Cu}_{II}$ ) erfolgen über  $\text{CO}_3$ -Gruppen zu einem 3-dimensionalen Strukturgerüst. Zusätzlich sind die planaren  $\text{Cu}_I$ -Gruppen mit den  $\text{Cu}_{II}$ -Koordinationspolyedern über die fünfte und sechste Koordinationsstelle der 4+1(+1)-Umgebung des  $\text{Cu}_{II}$  verbunden: Das O-Atom, das die fünfte Koordinationsstelle einnimmt, gehört gleichzeitig zur planaren Umgebung des benachbarten  $\text{Cu}_{II}$ , das der sechsten Koordinationsstelle zu der des  $\text{Cu}_I$ .

Die kürzesten Abstände der Atomschwerpunkte von O-Atomen und OH-Gruppen, die keinen gemeinsamen  $\text{CO}_3$ -Gruppen oder Cu-Koordinationspolyedern

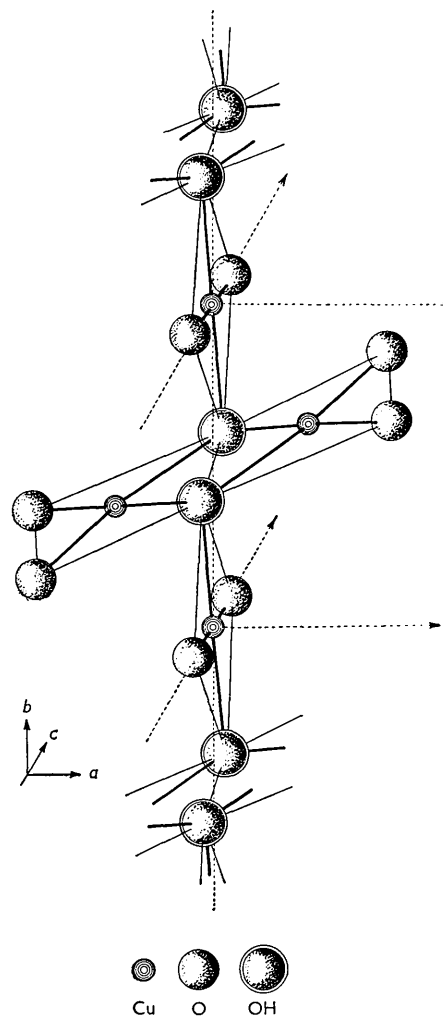
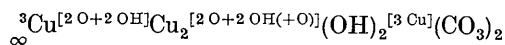


Fig. 3. Verknüpfung der planar quadratischen 4-Koordinations um  $\text{Cu}_I$  und um  $\text{Cu}_{II}$  in Richtung der *b*-Achse (Schräggriss).

angehören, betragen:  $\text{O-OH} = 3,07$  und  $\text{O-O} = 3,53$ , 3,54 Å.

Der Azurit,  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ , ist vom strukturellen Standpunkte aus in der Schreibweise von Machatschki (1947) als



zu formulieren.

Die normalen und basischen Salze vom  $\text{Cu}^{2+}$  mit Sauerstoffsäuren sind (neben einigen wenigen farblosen; z.B.  $\text{CuSO}_4$ ) meist grün, bzw. hellblau gefärbt; einige aber sind tiefblau. Die hellgefärbten  $\text{Cu}^{2+}$ -Verbindungen zeigen eine planare 4-Koordination\*

\* Eine Ausnahme bilden nach der Literatur Olivenit,  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{AsO}_4$ , und Libethenit,  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$  (Heritsch, 1938, 1939). Nach freundlicher Mitteilung von Prof. Dr. H. Heritsch werden diese Strukturen in Graz neu bearbeitet.

(Abstand Cu–O, bzw. OH,  $\text{H}_2\text{O} = 1,9$  bis  $2,0 \text{ \AA}$ ) mit Ergänzung durch zwei weitere Nachbarn (vgl. Orgel & Dunitz, 1957, und Wells, 1949) im Abstände von  $2,2$  bis  $2,5 \text{ \AA}$  zu einem verzerrten Oktaeder. Das wurde vor kurzem von Kokkoros & Rentzeperis (1958) auch für das farblose  $\text{CuSO}_4$  gezeigt. Bei den gut belegten Strukturen von dunkelblauen  $\text{Cu}^{2+}$ -Salzen ( $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : Simerská (1954), Mazzi (1955);  $\text{Cu}_2\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : Brunton et al. (1958);  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : Gattow (1958);  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ : vorliegende Arbeit) ist mindestens einer der Nachbarn ausserhalb der planar-quadratischen Koordination deutlich weiter entfernt, bzw. eine 'oktaedrische' Umgebung ist kaum mehr erkennbar ( $\text{Cu}_I$  im Azurit). Auf Grund des vorliegenden Untersuchungsmaterials ist zu erwarten, dass dieses eine allgemeine Erscheinung in der Kristallchemie von dunkelblauen  $\text{Cu}^{2+}$ -Verbindungen ist. Zu ähnlichen Ergebnissen für dunkelblaue  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplexe in Lösungen kamen Bjerrum et al. (1954) bei der Diskussion der Absorptionsspektren.

Frln. M. Binder gilt unser Dank für ihre Hilfe bei den numerischen Berechnungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die dem Institut zur Verfügung gestellten apparativen Hilfsmittel.

### Literatur

- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.  
 BJERRUM, J., BALLHAUSEN, C. J. & JØRGENSEN, C. K. (1954). *Acta Chem. Scand.* **8**, 1275.  
 BRASSEUR, H. (1932). *Z. Kristallogr.* **82**, 195.  
 BRUNTON, G., STEINFINK, H. & BECK, C. W. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 169.  
 BUERGER, M. J. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 531.  
 CANDLIN, R. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 545.  
 Dana's 'System of Mineralogy' (1951), 7th ed., vol. 2. New York—London: Wiley & Sons.  
 GATTOW, G. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 377.  
 GATTOW, G. & ZEMANN, J. (1958). *Naturwissenschaften*, **45**, 208.  
 HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.  
 HERITSCH, H. (1938). *Z. Kristallogr.* **99**, 466.  
 HERITSCH, H. (1939). *Z. Kristallogr.* **102**, 1.  
 KOKKOROS, P. A. & RENTZEPERIS, P. J. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 361.  
 MACHATSCHKI, F. (1947). *Monatsh. Chem.* **77**, 333.  
 MAZZI, F. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 137.  
 ORGEL, L. E. & DUNITZ, J. D. (1957). *Nature, Lond.* **179**, 462.  
 SASS, R. L., VIDALE, R. & DONOHUE, J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 567.  
 SIMERSKÁ, M. (1954). *Czechosl. J. Phys.* **4**, 3.  
 WELLS, A. F. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 175.  
 ZEMANN, J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 664.

*Acta Cryst.* (1958). **11**, 872

## The Direct Observation of the Long Period of the Ordered Alloy CuAu(II) by Means of Electron Microscope

BY SHIRO OGAWA AND DENJIRO WATANABE

*The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai, Japan*

AND HIROSHI WATANABE AND TSUTOMU KOMODA

*Hitachi Central Research Laboratory, Kokubunji, Tokyo, Japan*

(Received 17 February 1958 and in revised form 26 March 1958)

Using thin evaporated films, the ordered structure of CuAu(II) with long period has been studied by means of the transmission electron microscope. Parallel lines spaced at intervals of about  $20 \text{ \AA}$  have been observed, corresponding to satellite spots flanking the direct spot in the diffraction pattern. Their spacing is in close agreement with the size of an anti-phase domain. The lines are believed to be caused by some lattice modulation with the same period as the domain size, the possibility of moiré pattern based on secondary diffraction being disputed. By a careful examination of the spacing of the lines the existence of different domain sizes previously concluded from diffraction maxima has been proved and a mode of mixture of them has been shown.

### 1. Introduction

According to the electron diffraction studies on ordered alloys such as CuAu(II) (Ogawa & Watanabe, 1954),  $\text{Cu}_3\text{Pt}$  (Watanabe, 1955),  $\text{Ag}_3\text{Mg}$  (Fujiwara, Hirabayashi, Watanabe & Ogawa, 1958),  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  (Watanabe & Ogawa, 1956),  $\text{Au}_3\text{Mn}$  (Ogawa &

Watanabe, 1957),  $\text{Au}_4\text{Zn}$  and  $\text{Au}_3\text{Zn}$  (Fujiwara, Watanabe & Ogawa, 1957), it was revealed that they possess superlattices consisting of anti-phase domains with definite size in a stable state. For example, CuAu(II) has a one-dimensional anti-phase domain structure characterized by the first kind of out-of-step,