

encouragement from Dr J. N. van Niekerk, and for the interest and valuable advice of Dr F. H. Herbstein, both of the National Physical Research Laboratory of the South African Council for Scientific and Industrial Research.

### References

- BOOTH, A. D. & BRITTEN, K. H. V. (1948). *Proc. Roy. Soc. A*, **193**, 305.  
 BRAUN, P. B. & VAN VUCHT, J. H. N. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 117.  
 DAUBEN, C. H. & TEMPLETON, D. H. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 841.  
 DICKINSON, B. N. (1934). *Z. Kristallogr. A*, **88**, 281.  
 FRANK, F. C. & KASPER, J. S. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 184.  
 FRANK, F. C. & KASPER, J. S. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 483.  
 HERBSTEIN, F. H. (1957). *Nature, Lond.* **180**, 291.  
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210.  
 LIHL, F. (1955). *Monatsh. Chem.* **86**, 186.  
 PEARSON, W. B. (1958). *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*. London: Pergamon Press. (This volume covers the literature up to 1956.)  
 PRELINGER, O. (1893). *Monatsh. Chem.* **14**, 353.  
 ROYCE, H. D. & KAHLENBERG, L. (1931). *J. Electrochem. Soc.* **59**, 121.  
 VIERVOLL, H. & ØGRIM, O. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 277.  
 WET, J. F. DE (1955). *Angew. Chem.* **67**, 208.  
 WET, J. F. DE (1957). *Nature, Lond.* **180**, 1412.  
 WET, J. F. DE (1960). D.Sc. Dissertation, Pretoria University.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 94.

*Acta Cryst.* (1961). **14**, 738

## Die Verfeinerung der Kristallstruktur von Kröhnkit, $Na_2Cu(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$

VON B. RAMA RAO\*

*Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität Göttingen, Lotzestr. 16–18, Deutschland*

(Eingegangen am 5. Juli 1960)

The crystal structure of kroehnkite has been refined by Fourier- and difference-syntheses. Cu shows a (4+2) octahedral coordination, with two oxygen atoms and two  $H_2O$  groups forming a square planar coordination. The interatomic distances between Cu and its neighbours in the coordination polyhedron are: Cu- $H_2O$  = 1.95 Å (2 ×); Cu- $O_{III}$  = 1.99 Å (2 ×) and Cu- $O_{II}$  = 2.41 Å (2 ×). The S-O and O-O distances in the sulphate tetrahedron are of the usual order of magnitude. Sodium has sevenfold coordination. From a consideration of the interatomic distances and angles it is concluded that there may exist hydrogen bonds between the  $H_2O$  groups and the sulphate tetrahedra. The final  $R$  values obtained are:  $R_{[001]} = 0.07_6$  and  $R_{[100]} = 0.09_5$ ; if the unobserved reflexions are included the following  $R$  values are obtained:  $R'_{[001]} = 0.08_1$  and  $R'_{[100]} = 0.10_0$ .

### Einleitung

Die Kristallstruktur von Kröhnkit wurde von Dahlman (1952) und Leone & Sgarlata (1954) bestimmt. Beide Strukturen sind prinzipiell gleich, aber die Parameter und die strukturellen Einzelheiten sind erheblich verschieden. Zum Vergleich zeigt Tabelle 1 die Parameter, die Dahlman und Leone & Sgarlata erhielten. Im Rahmen einer systematischen Untersuchung von Kristallstrukturen blauer  $Cu^{2+}$ -Verbindungen im hiesigen Institut (vgl. Mazzi, 1955; Gattow, 1958; Gattow & Zemann, 1958; Bachmann & Zemann, 1960) ist nun die Kristallstruktur des Kröhnkits verfeinert worden, um die Parameter genauer zu bestimmen und die strukturellen Einzelheiten zu prüfen.

Kröhnkit,  $Na_2Cu(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$  kristallisiert monoklin prismatisch in der Raumgruppe  $P2_1/c(C_{2h}^5)$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten der früheren Arbeiten sind:

	Dahlman	Leone & Sgarlata	Palache (1939) (morphologisch)
$a_0$	5,78 Å	5,78 Å	
$b_0$	12,58 Å	12,62 Å	
$c_0$	5,48 Å	5,46 Å	
$\beta$	108° 30'	106° 40'	108° 30'
$a_0:b_0:c_0$	0,4594:1:0,4356	0,4580:1:0,4326	0,4586:1:0,4357
Dichte	2,95 g.cm. <sup>-3</sup> (berechnet)	2,89 g.cm. <sup>-3</sup> (berechnet)	2,90 ± 0,02 g.cm. <sup>-3</sup> (gemessen)

### Gitterkonstanten und Raumgruppe

Äquimolekulare Mengen von  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  und  $Na_2SO_4$  wurden in möglichst wenig destilliertem Wasser gelöst; die Lösung wurde schwach erwärmt und dann bei 40 °C. eingengt (Dana, 1951). Nach 24 Stunden schieden sich gut ausgebildete kleine Kristalle von Kröhnkit aus.

Äquator-Weissenberg-Aufnahmen um [001] und [100] mit  $Cu K\alpha$ -Strahlung wurden aufgenommen und die Gitterkonstanten aus den äusseren Reflexen bestimmt. Der Winkel  $\beta$  wurde einer Precession-Aufnahme um [010] mit  $Mo K\alpha$ -Strahlung ( $\mu = 30^\circ$ ) entnommen. Die Gitterkonstanten sind:

\* Jetzige Adresse: Regional Research Laboratory, Hyderabad 9, India.

$$a_0 = 5,805, b_0 = 12,675, c_0 = 5,52 \text{ \AA}; \beta = 108,6^\circ;$$

$$a_0 : b_0 : c_0 = 0,4580 : 1 : 0,4355.$$

Die berechnete röntgenographische Dichte ist 2,90 g.cm.<sup>-3</sup>; dieser Wert entspricht genau der experimentellen Dichte von 2,90 g.cm.<sup>-3</sup> (Palache, 1939).

Äquator- und mehrere Schichtlinien-Aufnahmen wurden mit der Weissenberg- und Precession-Kamera angefertigt; mit den beobachteten  $hk0$ ,  $hkl$ ,  $0kl$ ,  $1kl$ ,  $2kl$ ,  $h0l$  und  $h1l$  Reflexen wurde die Raumgruppe überprüft und  $P2_1/c$  gesichert.

### Die Verfeinerung der Struktur

Die Intensitäten der  $(hk0)$ - und  $(0kl)$ -Reflexe wurden mit der 'multiple-exposure method' auf Äquator-Weissenberg-Aufnahmen (integrierende Nonius Weissenberg Kamera, Cu  $K\alpha$ -Strahlung) mit einem registrierenden Photometer gemessen. Der Lorentz-Polarisationsfaktor und die  $(\sin \theta/\lambda)$ -Werte für die einzelnen Reflexe wurden graphisch ermittelt, die relativen  $|F^2|$ -Werte berechnet. Die Absorptionskorrektur brauchte nicht berücksichtigt zu werden, da der Kristall klein genug war.

Tabelle 1. Die Parameter von Dahlman und Leone & Sgarlata

	Dahlman			Leone & Sgarlata		
	$x^*$	$y$	$z$	$x$	$y$	$z$
Cu	0	0	0	0	0	0
Na	0,573	0,126	0,237	0,585	0,128	0,180
S	0,234	0,118	0,578	0,247	0,141	0,534
O <sub>I</sub>	0,000	0,165	0,480	0,016	0,162	0,453
O <sub>II</sub>	0,267	0,049	0,803	0,276	0,072	0,785
O <sub>III</sub>	0,267	0,049	0,358	0,256	0,035	0,360
O <sub>IV</sub>	0,429	0,186	0,622	0,454	0,200	0,504
H <sub>2</sub> O	0,827	0,130	0,987	0,818	0,138	0,913

\*  $x$  — bezieht sich auf  $(1-x)$  der veröffentlichten Daten.

Patterson-Projektionen um  $[100]$  und  $[001]$  wurden berechnet; die erhaltenen Projektionen entsprachen weithin denen der Dalmanschen Publikation. Die Parameter von Dahlman wurden zunächst für weitere Verfeinerungen benutzt. Zur Berechnung der Strukturamplituden wurden die Atomstreuern für Cu<sup>+1</sup>, O und Na der Arbeit von Berghuis *et al.* (1955) entnommen; für S wurden die atomaren Streuwerte von Viervoll & Øgrim (1949) verwendet. Die Streukurven wurden für O<sup>-1</sup>, Na<sup>+1</sup> und S<sup>+2</sup> modifiziert. Die Bestimmung des Umrechnungsfaktors von relativen auf absolute Strukturamplituden  $F_o$  und des B-Wertes des isotropen Temperaturfaktors erfolgte nach den üblichen Methoden.

Die Struktur wurde schrittweise durch Fourier- und später  $(F_o - F_c)$ -Synthesen verfeinert. Fig. 1 zeigt die Fourier-Projektionen parallel  $[001]$  und  $[100]$ . Die endgültigen  $(F_o - F_c)$ -Projektionen sind in Fig. 2 gezeigt.

Wegen der Überlagerungen der O<sub>II</sub> und O<sub>III</sub>-Sauerstoffatome in der Fourier-Projektion parallel

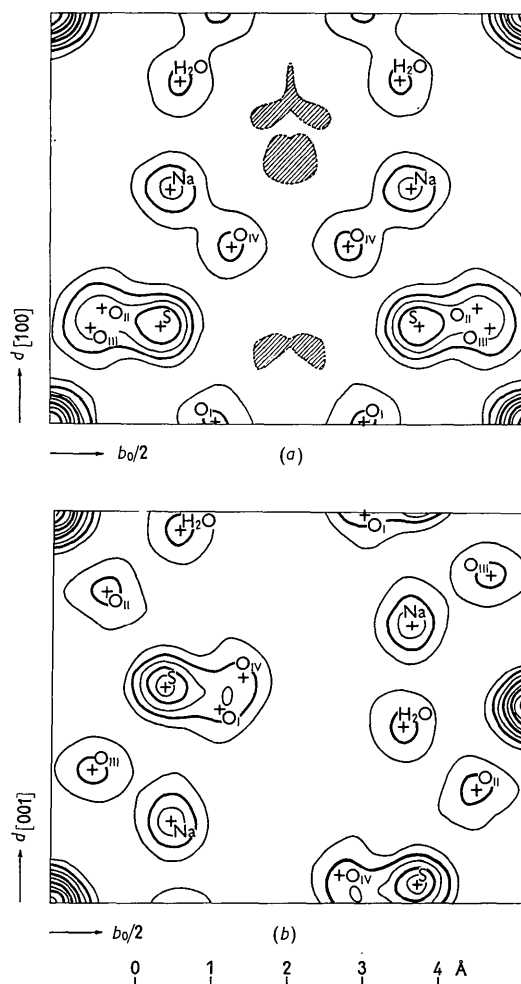


Fig. 1. Absolute Fourier-Projektion (a) parallel  $[001]$  und (b) parallel  $[100]$ .  $F_{000}$  theoretisch eingeführt, Höhenschichtlinien von 10 zu 10 e.Å<sup>-2</sup> stark gezeichnet; 5,15 e.Å<sup>-2</sup> u. s. w. schwächer. Gebiete scheinbar negativer Elektronendichte schraffiert. Konvergenzfaktor:  $\exp[-2,5(\sin \theta/\lambda)^2]$ .

$[001]$  konnten ihre  $x$ - und  $y$ -Parameter zunächst nicht sehr genau bestimmt werden, aber aus der ovalen Auslängung der Konturen der Atome O<sub>II</sub> und O<sub>III</sub> in der Fourier-Synthese musste geschlossen werden, dass die  $x$ - und  $y$ -Parameter dieser Sauerstoffatome nicht gleich sind; folglich wurden die betreffenden Parameter so gewählt, dass die Atom Schwerpunkte geringfügig vom Mittelpunkt der elliptischen Kontour entfernt wurden, und zwar in Richtung der längeren Achse der Ellipse. Die so erhaltenen vorläufigen Parameter wurden dann mit Hilfe von Differenz-Fourier-Synthesen verfeinert.

Die individuellen isotropen Temperaturfaktoren wurden aus der  $(F_o - F_c)$ -Synthese bestimmt (siehe Tabelle 2). Der B-Wert des isotropen Temperaturfaktors für Cu — erscheint vermutlich deshalb grösser als die für Na, O und S — gefundenen, weil die Dispersionskorrektur (Dauben & Templeton, 1955) bei der

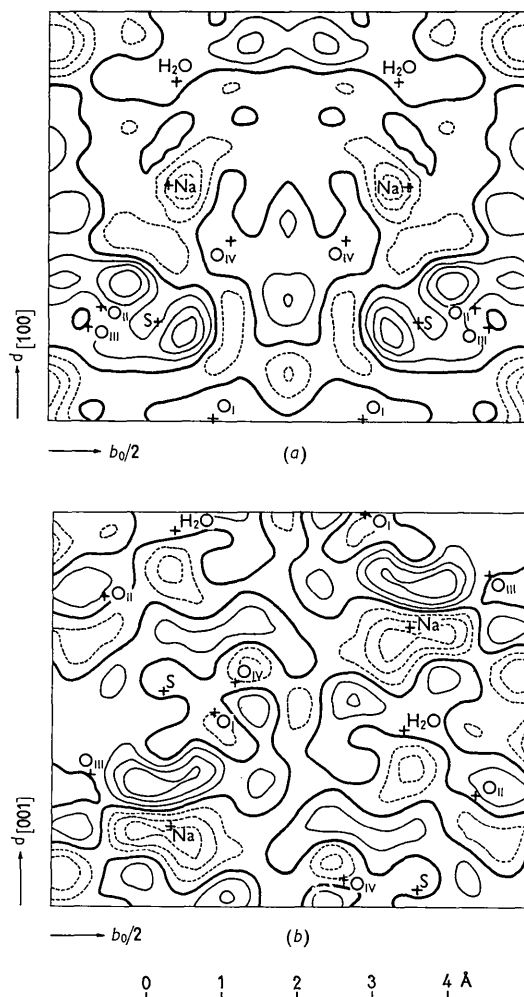


Fig. 2.  $F_o - F_c$ -Projektion (a) parallel [100] und (b) parallel [001]. Die Schichtlinien sind von 0,5 zu 0,5 e.Å<sup>-2</sup> gezeichnet, wobei sie in den positiven Gebieten dünn ausgezogen, in den negativen gestrichelt sind; die Nulllinie ist stark ausgezogen.

Berechnung der Strukturamplituden nicht berücksichtigt wurde.

Tabelle 2. Individuelle isotrope Temperaturfaktoren

Atom	B (Å <sup>2</sup> )	
	(für $hk0$ -Reflexe)	(für $0kl$ -Reflexe)
Cu	1,5	1,2
Na	1,3	1,0
S	0,3	0,2
O, H <sub>2</sub> O	0,9	0,6

Ein Vergleich der  $y$ -Parameter, die aus den Projektionen parallel [100] und [001] unabhängig voneinander ermittelt wurden, ergab Übereinstimmung von durchschnittlich  $\pm 0,0015$ ; für die endgültigen Berechnungen der interatomaren Abstände und Winkel wurde mit den Mittelwerten gearbeitet; diese endgültigen Parameter sind in Tabelle 3 angegeben. Die wahr-

Tabelle 3. Endgültige Parameter

	$x$	$y$	$z$
2 Cu in (a)	0	0	0
4 Na in (e)	0,571	0,125	0,205
4 S in (e)	0,239	0,117	0,547
4 O <sub>I</sub> in (e)	0,007	0,173	0,491
4 O <sub>II</sub> in (e)	0,282	0,056	0,786
4 O <sub>III</sub> in (e)	0,233	0,042	0,336
4 O <sub>IV</sub> in (e)	0,441	0,193	0,571
4 H <sub>2</sub> O in (e)	0,828	0,134	0,951

scheinlichen Fehler in der Bestimmung der Lage der Atome Cu, S, Na und O — bzw. H<sub>2</sub>O — sind zu  $\pm 0,003, 0,01, 0,02, 0,03$  Å geschätzt. Tabelle 4 und 5 zeigen den Vergleich von  $F_o$  und  $F_c$  für die ( $hk0$ ) bzw. ( $0kl$ ) Reflexe. Die  $F_c$  beziehen sich auf 2 Formel-einheiten in der Elementarzelle. Die eingeklammerten  $F_o$ -Werte sind nicht beobachtet worden; an ihrer Stelle sind die wahrscheinlichen Werte für eine zentrosymmetrische Projektion (Hamilton, 1955) angeführt.

Zum Teil wurden die Fourier-Synthesen mit Hilfe der Beevers-Lipson-Streifen gerechnet. Später wurde für alle Berechnungen die Rechenanlage IBM 650 benutzt. Die Programme der Fourier-Synthese- und Strukturfaktor-Berechnung von Shiono (1959) wurden uns freundlicherweise von Herrn Prof. G. A. Jeffrey, Crystallography Laboratory, University of Pittsburgh, zur Verfügung gestellt; einige zusätzliche Programme wurden von Herrn Dr. W. H. Baur erarbeitet.

Die Zuverlässigkeitsfaktoren

$$R = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum|F_o|}$$

sind:  $R_{[001]} = 0,07_8$  und  $R_{[100]} = 0,09_5$ . Werden die nicht-beobachteten Reflexe berücksichtigt, so wird  $R'_{[001]} = 0,08_1$  und  $R'_{[100]} = 0,10_6$ . Die  $R$ -Faktoren der früheren Arbeiten sind:

$$R_{[001]} = 0,21_5; R'_{[001]} = 0,23_7 \text{ (Dahlman)}$$

$$R_{[100]} = 0,21_2; R'_{[100]} = 0,27_3 \text{ (Leone \& Sgarlata).}$$

### Beschreibung der Struktur und Diskussion

Fig. 3 zeigt die Projektion der Atomschwerpunkte nach [100]. Die interatomaren Abstände und Winkel sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Die Sulfatgruppe bildet innerhalb der Fehlergrenzen ein ideales Tetraeder mit einem mittleren S-O Abstand von 1,48<sub>5</sub> Å und einem mittleren O-O Abstand von 2,42 Å. Der mittlere O-S-O Winkel ist 109,5°. Der S-O Abstand stimmt gut überein mit den Angaben anderer Autoren (Larsen & Helmholz (1954) S-O = 1,50  $\pm$  0,02 Å; Atoji & Rundle (1958) S-O = 1,488 Å; Singer & Cromer (1959) S-O = 1,486  $\pm$  0,014 Å und 1,443  $\pm$  0,014 Å; Cocco & Mazzi (1959) S-O = 1,43 Å).

Das Cu- hat eine verzerrte oktaedrische Koordination. Als nächste Nachbarn besitzt das Kupfer 2 O-Atome und 2 H<sub>2</sub>O-Moleküle mit Cu-O<sub>III</sub> = 1,99 Å (2  $\times$ ) und Cu-H<sub>2</sub>O = 1,95 Å (2  $\times$ ). Das Kupfer ist noch mit weiteren zwei Sauerstoffatomen (Cu-O<sub>II</sub> = 2,41 Å (2  $\times$ ) koordiniert, die auf einer Linie senkrecht zur Ebene

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

$h$	$k$	$ F_o $	$F_c$	$h$	$k$	$ F_o $	$F_c$	$h$	$k$	$ F_o $	$F_c$	$h$	$k$	$ F_o $	$F_c$
7	0	20,5	22,0	4	12	(1,4)	-1,9	3	4	54,1	52,8	1	14	14,0	11,8
7	1	11,8	-13,3	4	11	6,9	-7,2	3	3	78,5	-70,3	1	13	(1,9)	0,5
6	8	2,5	-4,3	4	10	19,0	21,1	3	2	35,5	36,0	1	12	32,9	36,4
6	7	11,4	-12,5	4	9	16,0	17,9	3	1	35,7	-33,0	1	11	17,5	20,3
6	6	24,8	26,4	4	8	24,0	21,7	3	0	22,5	20,6	1	10	14,4	17,1
6	5	7,9	-8,2	4	7	10,9	-10,8	2	15	5,0	-4,2	1	9	3,3	-4,7
6	4	32,5	33,2	4	6	21,0	18,7	2	14	21,2	24,5	1	8	22,0	23,1
6	3	10,9	9,6	4	5	8,9	-11,9	2	13	(1,8)	1,3	1	7	9,8	10,3
6	2	9,8	5,8	4	4	9,0	8,7	2	12	47,1	48,5	1	6	47,6	49,3
6	1	5,9	4,3	4	3	22,3	20,2	2	11	11,1	9,0	1	5	44,4	43,0
6	0	10,5	-13,9	4	2	39,6	40,2	2	10	32,8	31,6	1	4	45,6	53,2
5	11	16,6	17,4	4	1	7,9	9,0	2	9	11,6	11,2	1	3	54,9	50,6
5	10	18,3	17,7	4	0	83,9	82,1	2	8	3,5	6,7	1	2	45,8	51,8
5	9	3,8	2,2	3	14	10,1	9,8	2	7	19,3	-19,2	1	1	37,3	33,2
5	8	29,8	29,5	3	13	15,4	15,1	2	6	73,3	71,9	1	0	35,8	36,3
5	7	(1,9)	-2,1	3	12	33,8	33,6	2	5	7,3	-6,0	0	16	42,1	42,9
5	6	28,3	28,3	3	11	24,7	-26,1	2	4	55,4	52,0	0	14	(1,8)	-8,1
5	5	4,9	-2,5	3	10	17,4	16,6	2	3	13,8	13,4	0	12	28,0	-27,2
5	4	(2,0)	-3,3	3	9	31,5	-31,3	2	2	22,0	-16,7	0	10	23,3	24,1
5	3	21,2	21,7	3	8	(2,0)	-0,2	2	1	11,3	-6,3	0	8	52,8	53,0
5	2	14,9	13,4	3	7	35,8	33,1	2	0	2,0	7,5	0	6	54,1	56,1
5	1	26,7	26,7	3	6	30,5	31,6	1	16	2,5	2,8	0	4	56,1	-44,8
5	0	54,1	53,6	3	5	8,1	2,3	1	15	28,8	-30,7	0	2	65,1	65,4
4	13	10,9	-13,0												

Tabelle 5. Vergleich zwischen  $|F_o|$  und  $F_c$  der Okl Reflexe

$k$	$l$	$ F_o $	$F_c$	$k$	$l$	$ F_o $	$F_c$	$k$	$l$	$ F_o $	$F_c$	$k$	$l$	$ F_o $	$F_c$
7	6	21,8	24,6	9	4	10,9	8,6	3	3	70,1	77,6	13	1	45,8	48,1
6	6	20,4	18,6	8	4	33,2	31,4	2	3	55,1	54,7	12	1	(2,8)	-2,3
5	6	18,2	17,5	7	4	(2,9)	-6,6	1	3	15,2	10,6	11	1	12,2	10,8
4	6	20,3	20,0	6	4	28,5	26,0	15	2	15,2	11,8	10	1	18,5	-17,3
3	6	13,2	-15,0	5	4	20,3	-19,6	14	2	3,9	2,6	9	1	23,9	24,6
2	6	20,9	21,1	4	4	7,9	-2,2	13	2	(2,5)	0,5	8	1	9,9	-11,1
1	6	18,0	-17,0	3	4	17,0	-12,3	12	2	19,0	18,1	7	1	42,1	42,5
0	6	18,9	15,8	2	4	24,8	24,7	11	2	24,7	-24,6	6	1	18,0	17,3
10	5	27,4	25,4	1	4	16,1	-12,3	10	2	47,7	46,1	5	1	26,0	24,0
9	5	19,9	22,0	0	4	67,0	62,4	9	2	7,9	7,3	4	1	3,9	-2,3
8	5	(2,3)	-2,7	14	3	25,9	-25,2	8	2	43,3	44,0	3	1	71,7	88,6
7	5	18,0	14,9	13	3	30,4	28,6	7	2	31,5	29,3	2	1	(1,3)	0,6
6	5	15,1	-15,0	12	3	17,3	17,4	6	2	59,0	58,2	1	1	4,6	9,3
5	5	13,2	10,2	11	3	16,5	15,4	5	2	35,4	34,6	16	0	47,8	48,9
4	5	9,1	9,0	10	3	36,4	35,2	4	2	4,5	7,1	14	0	(2,5)	-3,9
3	5	22,5	17,1	9	3	9,1	8,5	3	2	8,5	5,6	12	0	33,1	-32,0
2	5	42,9	41,8	8	3	10,7	-12,0	2	2	10,7	0,5	10	0	26,3	24,0
1	5	30,7	31,2	7	3	17,7	15,3	1	2	20,6	-24,2	8	0	56,8	58,8
13	4	(1,1)	0,9	6	3	46,7	-45,2	0	2	63,1	76,7	6	0	54,2	55,5
12	4	6,4	9,7	5	3	47,1	50,7	15	1	24,2	24,2	4	0	53,9	-45,7
11	4	14,7	-16,2	4	3	20,7	-20,5	14	1	(2,4)	-3,9	2	0	53,9	66,0
10	4	19,8	16,5												

der quadratischen Koordination liegen ( $\sphericalangle$  O<sub>II</sub>-Cu-O<sub>III</sub>, H<sub>2</sub>O=89°). Solche Koordination (4+2) um Cu<sup>2+</sup> ist schon in vielen anderen Kupferverbindungen festgestellt worden.

Die Cu-Oktaeder und Sulfat-Tetraeder, die durch gemeinsame Sauerstoffatome O<sub>II</sub> und O<sub>III</sub> verknüpf sind, können als [Cu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O]<sup>-2</sup> Ketten entlang der c-Achse angesehen werden, obwohl Cu-O<sub>II</sub>=2,41 Å ist, da auch Na die zwei Polyeder durch seine Koordination zu O<sub>II</sub> and H<sub>2</sub>O des Cu-Oktaeders und O<sub>I</sub> der Sulfat-Tetraeder zusammenhält. So entstehen, wie schon Dahlman erwähnt hat, Ketten in Richtung der c-Achse.

Die Na-Atome besetzen die freien Stellen zwischen den Ketten; jedes Na-Atom hat 6 O und 1 H<sub>2</sub>O als

nächste Nachbarn mit einem mittleren Abstand von 2,49 Å. 5 Sauerstoffatome und ein H<sub>2</sub>O Molekül befinden sich auf den Ecken eines verzerrten Oktaeders und das siebente Sauerstoffatom liegt etwa über der Mitte einer Oktaederfläche. Die O<sub>I</sub>-, O<sub>II</sub>-, O<sub>III</sub>-Atome und das H<sub>2</sub>O-Molekül liegen ungefähr in einer Ebene, da die Summe der Valenzwinkel  $\sphericalangle$  O<sub>I</sub>-Na-H<sub>2</sub>O,  $\sphericalangle$  O<sub>I</sub>-Na-O<sub>III</sub>,  $\sphericalangle$  O<sub>III</sub>-Na-O<sub>II</sub> und  $\sphericalangle$  O<sub>II</sub>-Na-H<sub>2</sub>O 357° ist. Die O<sub>II</sub>- und O<sub>IV</sub>-Atome befinden sich beinahe auf einer Linie senkrecht zu dieser Ebene ( $\sphericalangle$  O<sub>II</sub>-Na-O<sub>IV</sub>=163°). Zwei Sauerstoffatome und eine H<sub>2</sub>O-Gruppe vom Koordinations-Polyeder um Na<sup>+</sup> gehören jeweils zu einer Kette, drei Sauerstoffatome zu der nächstfolgenden Kette in der a-Richtung und nur ein Sauerstoffatom zur nächsten Kette in der

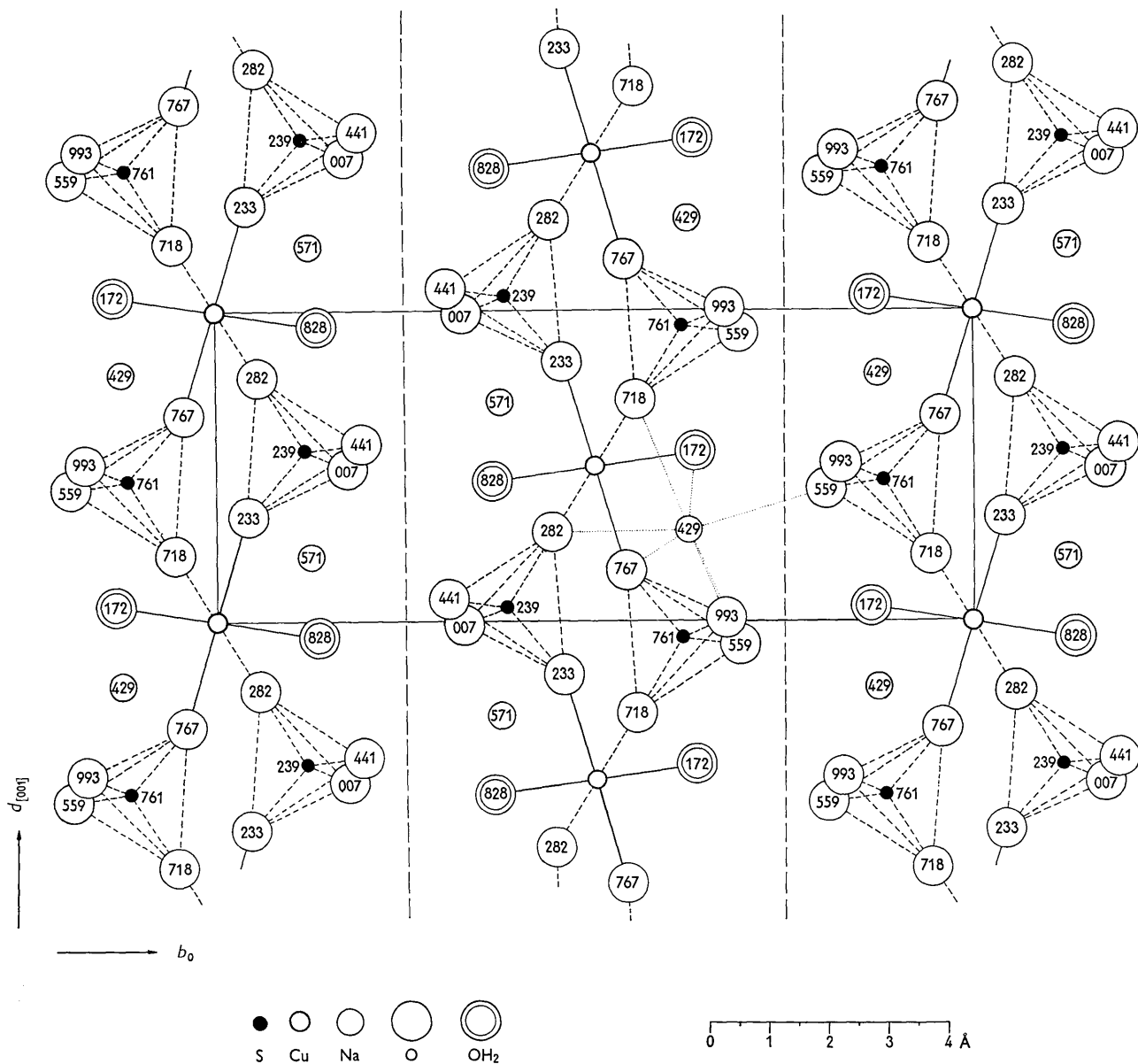


Fig. 3. Projektion der Atom Schwerpunkte parallel [100].  
Die nächsten sieben Nachbarn eines Na-Atoms sind mit diesem durch punktierte Linien verbunden.

$b$ -Richtung. Wegen dieser schwachen Bindung tritt eine sehr gute Spaltbarkeit senkrecht zur  $b$ -Achse auf.

Jede  $\text{H}_2\text{O}$ -Gruppe ist von 4 O-Atomen  $\text{O}'_{\text{I}}$ ,  $\text{O}'_{\text{IV}}$ ,  $\text{O}_{\text{III}}$  und  $\text{O}'_{\text{I}}$  umgeben. Die interatomaren Abstände betragen 2,64, 2,65, 2,69 und 2,87 Å ( $\text{O}'_{\text{I}}$  und  $\text{O}'_{\text{I}}$  liegen in der benachbarten Zelle). Aus den Daten von Wasserstoffbindungen und -winkeln (Fuller, 1959) kann man vermuten, dass zwischen dem  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül und den  $\text{O}'_{\text{I}}$ - und  $\text{O}'_{\text{IV}}$ -Atomen Wasserstoffbrücken existieren ( $\angle \text{O}'_{\text{I}}-\text{H}_2\text{O}-\text{O}'_{\text{IV}} = 89,8^\circ$ ). Diese Wasserstoffbrücken verbinden zwei Sulfatgruppen miteinander welche in der Richtung parallel zu  $(20\bar{1})$  [ $\text{H}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ ] $^{-2}$ -Ketten ausbilden. Die Protonen sind nahe den Verbindungs-

linien  $\text{H}_2\text{O}-\text{O}'_{\text{I}}$  und  $\text{H}_2\text{O}-\text{O}'_{\text{IV}}$  zu vermuten. Aus den ( $F_o - F_c$ )-Synthesen kann ihre Lage wegen des zu geringen Streuvermögens von H nicht erhalten werden.

Die  $\text{Cu}-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_{\text{III}}$ -Abstände (1,95 und 1,99 Å) stimmen innerhalb der Fehlergrenzen gut überein mit dem  $\text{Cu}-\text{O}$  Abstand (1,925 Å) in  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Peterson & Levy, 1957).

Im  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Beever & Lipson, 1934) hat das Cu 4  $\text{H}_2\text{O}$ -Gruppen als nächste Nachbarn; im Natrochalcit (Rumanova & Voladina, 1958) ist der mittlere  $\text{Cu}-(\text{OH}), \text{H}_2\text{O}$  Abstand zu 1,94 Å angegeben. Im Brochantit (Cocco & Mazzi, 1959) hat das Cu 4 (OH) Gruppen als nächste Nachbarn. Bachmann & Zemann

Tabelle 6. *Interatomare Abstände und Valenzwinkel*

Sulfatgruppe	
S-O <sub>I</sub> = 1,47 ± 0,04 Å	
S-O <sub>II</sub> = 1,48 ± 0,04	
S-O <sub>III</sub> = 1,50 ± 0,04	
S-O <sub>IV</sub> = 1,49 ± 0,04	
O <sub>I</sub> -O <sub>II</sub> = 2,40 ± 0,06	∠ O <sub>I</sub> -S-O <sub>II</sub> = 109°
O <sub>I</sub> -O <sub>III</sub> = 2,43 ± 0,06	∠ O <sub>I</sub> -S-O <sub>III</sub> = 111
O <sub>I</sub> -O <sub>IV</sub> = 2,43 ± 0,06	∠ O <sub>I</sub> -S-O <sub>IV</sub> = 110
O <sub>II</sub> -O <sub>III</sub> = 2,42 ± 0,06	∠ O <sub>II</sub> -S-O <sub>III</sub> = 109
O <sub>II</sub> -O <sub>IV</sub> = 2,44 ± 0,06	∠ O <sub>II</sub> -S-O <sub>IV</sub> = 111
O <sub>III</sub> -O <sub>IV</sub> = 2,41 ± 0,06	∠ O <sub>III</sub> -S-O <sub>IV</sub> = 108

## Koordinationspolyeder um das Cu-Atom

Cu-O <sub>II</sub> = 2,41 ± 0,03 Å (2 ×)	
Cu-O <sub>III</sub> = 1,99 ± 0,03 (2 ×)	
Cu-H <sub>2</sub> O = 1,95 ± 0,03 (2 ×)	
H <sub>2</sub> O-O <sub>III</sub> = 2,69 ± 0,06	∠ H <sub>2</sub> O-Cu-O <sub>III</sub> = 86,4°
O <sub>I</sub> -O <sub>III</sub> = 3,11 ± 0,06	∠ O <sub>I</sub> -Cu-O <sub>III</sub> = 89,3
H <sub>2</sub> O-O <sub>I</sub> = 2,87 ± 0,06	
O <sub>I</sub> -O <sub>III</sub> = 3,14 ± 0,06	
H <sub>2</sub> O-O <sub>I</sub> , O <sub>I</sub> = 2,98; 3,21 ± 0,06 Å	

## Koordination um das Na-Atom

Na-O <sub>I</sub> = 2,59 ± 0,05 Å
Na-O <sub>II</sub> , O <sub>I</sub> * = 2,54; 2,44 ± 0,05 Å
Na-O <sub>III</sub> = 2,53 ± 0,05 Å
Na-O <sub>IV</sub> , O <sub>IV</sub> = 2,52; 2,47 ± 0,05 Å
Na-H <sub>2</sub> O = 2,35 ± 0,05 Å

′ bezeichnen Atome in benachbarten Zellen,

\* bedeuten äquivalente Atome.

(1960) haben im Linarit die planare quadratische Koordination von vier Hydroxylgruppen um Kupfer festgestellt; die Cu-(OH) Abstände sind zu 1,93 (2 ×) und 1,99 (2 ×) Å angegeben. Die vorliegende Verfeinerung der Kristallstruktur von Kröhnkit fügt sich gut in die allgemeine Tendenz, dass die H<sub>2</sub>O-Moleküle und (OH)-Gruppen bevorzugt an der planaren Kupfer-Koordination teilnehmen (mit Cu-(OH) und Cu-H<sub>2</sub>O ~ 2,0 Å).

Die vorliegende Untersuchung wurde während eines Studienaufenthaltes am Mineralogisch-Kristallogra-

phischen Institut der Universität Göttingen durchgeführt. Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. J. Zemann, danke ich herzlich für die Themenstellung und für viele wertvolle Hinweise, Herrn Dr. W. H. Baur für mancherlei Hilfe und zahlreiche Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Benutzung der dem Institut zur Verfügung gestellten Röntgenausstattung und der Freien Hansestadt Hamburg für die Gewährung eines Stipendiums, das mir den Aufenthalt in Deutschland und die Durchführung dieser Untersuchung ermöglichte.

## Literatur

- ATOJI, M. & RUNDLE, R. E. (1958). *J. Chem. Phys.* **29**, 1306.
- BACHMANN, H. G. & ZEMANN, J. (1960). *Naturwiss.* **47**, 177.
- BEEVERS, C. A. & LIPSON, H. (1934). *Proc. Roy. Soc. A*, **146**, 570.
- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
- COCCO, G. & MAZZI, F. (1959). *Period. Miner.* **28**, 121.
- DAHLMAN, B. (1952). *Ark. Min.* **1**, 339.
- Dana's System of Mineralogy* (1951), 7th ed., vol. 2. New York-London: Wiley.
- DAUBEN, C. H. & TEMPLETON, D. H. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 841.
- FULLER, W. (1959). *J. Phys. Chem.* **63**, 1705.
- GATTOW, G. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 377.
- GATTOW, G. & ZEMANN, J. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 866.
- HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.
- LARSON, A. C. & HELMHOLZ, L. (1954). *J. Chem. Phys.* **22**, 2049.
- LEONE, M. & SGARLATA, F. (1954). *Period. Miner.* **23**, 223.
- MAZZI, F. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 137.
- PALACHE, C. (1939). *Amer. J. Sci.* **237**, 447.
- PETERSON, S. W. & LEVY, H. A. (1957). *J. Chem. Phys.* **26**, 220.
- RUMANOVA, M. & VOLADINA, G. F. (1958). *Dokl. Akad. Nauk, SSSR.* **123**, 78.
- SHIONO, R. (1959). Univ. of Pittsburg Computation and Data Processing Center Tech. Report Nr. 9.
- SINGER, J. & CROMER, D. T. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 719.
- VIERVOLL, H. & ØGRIM, O. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 277.