

# 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-DORNBURGER

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 dioptase (space group  $R\bar{3}$ ) has been determined, using Patterson and electron-density projections. Molecules of water lie between the six-membered rings  $\text{Si}_6\text{O}_{18}$  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 alkali-haltige 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) zeolithisch gebunden sein.

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

## Experimentelles

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

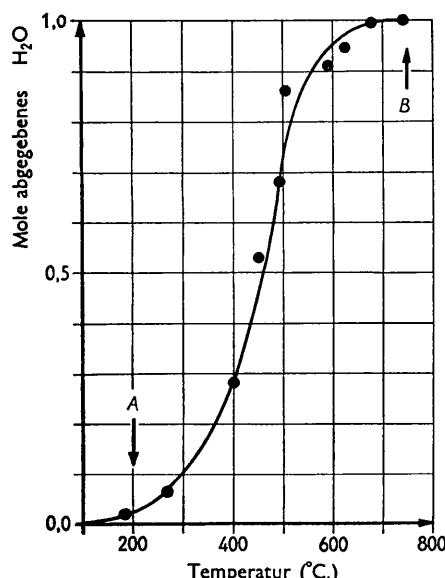
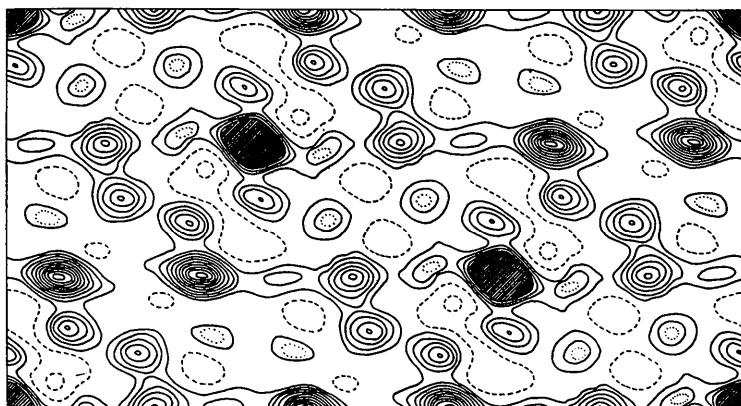
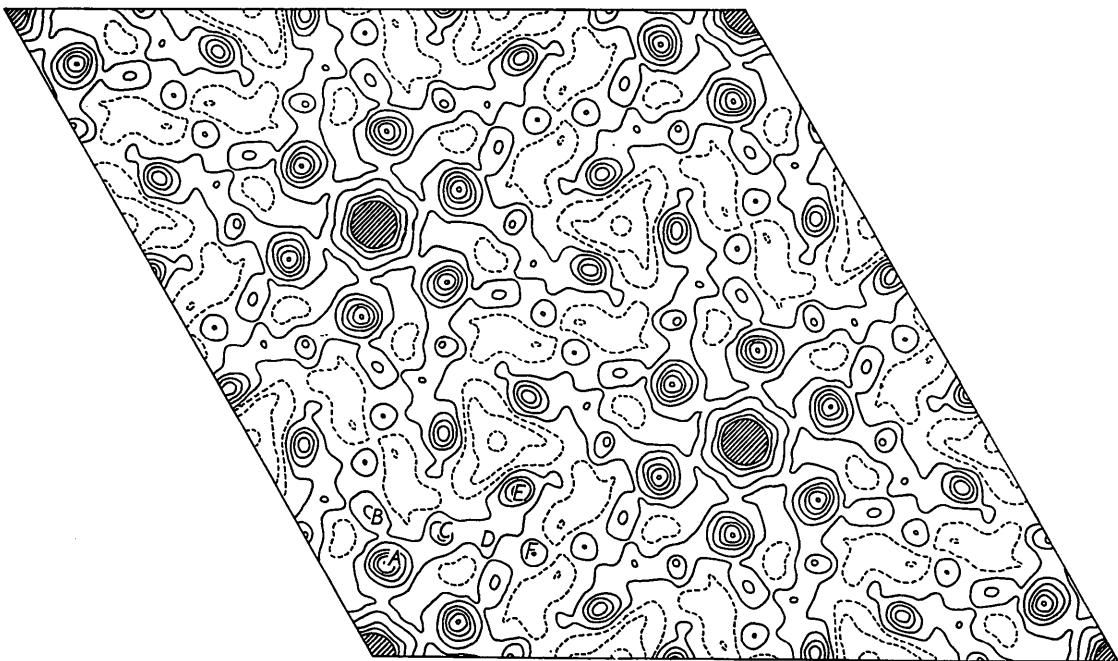


Fig. 1. Die Wasserabgabe aus Dioptas mit zunehmender Temperatur. Bei A Beginn der Verfärbung, bei B Zusammenbruch des Gitters.

\* 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 Strukturfaktoren 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

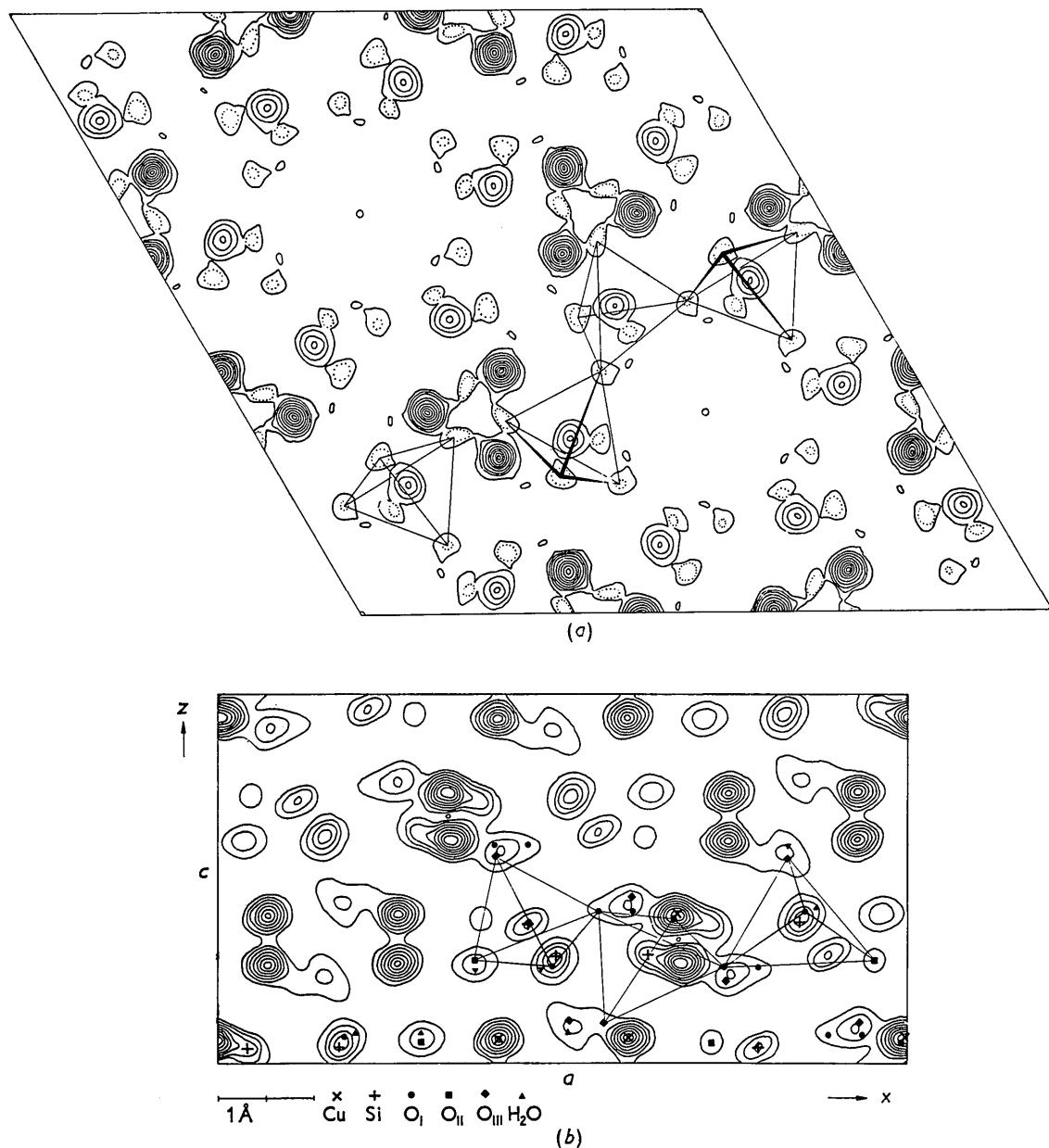


Fig. 3. (a) Elektronendichte-Projektion (entlang der  $c$ -Achse) auf die  $xy$ -Ebene. In den Projektionen der Sauerstoffatome ist eine Höhenschichtlinie mit halbem Niveauabstand punktiert eingezeichnet. (b) Elektronendichte-Projektion (entlang der  $b$ -Achse) auf die  $xx$ -Ebene.

$xy$ -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  $P(u, v)$ :

	$A$	$B$	$C$	$D$	$E$	$F$
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 Schlag 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  $\text{O}_{\text{IV}}$  recht gut festlegen. Eine Elektronendichte-Projektion auf die  $zx$ -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

$$R = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o| = 0,16$$

(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 Dioptas-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
$\text{O}_{\text{I}}$	0,066	0,183	-0,074	-0,117
$\text{O}_{\text{II}}$	0,284	0,292	-0,055	-0,008
$\text{O}_{\text{III}}$	0,159	0,263	0,223	-0,104
$\text{O}_{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})$	0,133	0,174	0,586	-0,041
O-O (Tetraederkanten)				
$\text{O}_{\text{I}}-\text{O}_{\text{I}}$	2,61	Å	$\text{O}_{\text{I}}-\text{Si}-\text{O}_{\text{I}}$	108°
$\text{O}_{\text{I}}-\text{O}_{\text{II}}$	2,75		$\text{O}_{\text{I}}-\text{Si}-\text{O}_{\text{II}}$	114
$\text{O}_{\text{I}}-\text{O}_{\text{III}}$	2,46		$\text{O}_{\text{I}}-\text{Si}-\text{O}_{\text{III}}$	103
$\text{O}_{\text{I}}-\text{O}_{\text{IV}}$	2,64		$\text{O}_{\text{I}}-\text{Si}-\text{O}_{\text{IV}}$	106
$\text{O}_{\text{II}}-\text{O}_{\text{III}}$	2,60		$\text{O}_{\text{II}}-\text{Si}-\text{O}_{\text{III}}$	110
$\text{O}_{\text{II}}-\text{O}_{\text{IV}}$	2,72		$\text{O}_{\text{II}}-\text{Si}-\text{O}_{\text{IV}}$	114
Si-O				
$\text{Si}-\text{O}_{\text{I}}$	1,67			
$\text{Si}-\text{O}_{\text{I}}$	1,55			
$\text{Si}-\text{O}_{\text{II}}$	1,60		$\text{Si}-\text{O}_{\text{I}}-\text{Si}'$	139
$\text{Si}-\text{O}_{\text{III}}$	1,63			
Cu-O				
$\text{Cu}'-\text{O}_{\text{III}}$	1,94		$\text{O}_{\text{III}}-\text{Cu}'-\text{O}_{\text{III}}$	92
$\text{Cu}'-\text{O}_{\text{III}}$	2,02		$\text{O}_{\text{III}}-\text{Cu}'-\text{O}_{\text{IV}}$	83
$\text{Cu}'-\text{O}_{\text{II}}$	1,91		$\text{O}_{\text{II}}-\text{Cu}'-\text{O}_{\text{II}}$	95
$\text{Cu}'-\text{O}_{\text{II}}$	1,96		$\text{O}_{\text{II}}-\text{Cu}'-\text{O}_{\text{I}}$	94
Cu-H <sub>2</sub> O				
$\text{Cu}'-\text{O}_{\text{IV}}$	2,61		$\text{O}_{\text{IV}}-\text{Cu}'-\text{O}_{\text{IV}}$	167
$\text{Cu}''-\text{O}_{\text{IV}}$	2,75		$\text{Cu}''-\text{O}_{\text{IV}}-\text{Cu}'$	72
H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O				
$\text{O}_{\text{IV}}-\text{O}_{\text{IV}}$	2,67		$\text{O}_{\text{IV}}-\text{O}_{\text{IV}}-\text{O}_{\text{IV}}$	98
O-H <sub>2</sub> O				
$\text{O}_{\text{I}}-\text{O}_{\text{IV}}$	2,85			
O-H <sub>2</sub> O (Oktaederkanten)				
$\text{O}_{\text{III}}-\text{O}_{\text{IV}}$	3,06			
$\text{O}_{\text{III}}-\text{O}_{\text{IV}}$	3,25			
$\text{O}_{\text{II}}-\text{O}_{\text{IV}}$	3,07			
$\text{O}_{\text{II}}-\text{O}_{\text{IV}}$	3,89			
$\text{O}_{\text{II}}-\text{O}_{\text{IV}}$	3,63			
$\text{O}_{\text{II}}-\text{O}_{\text{IV}}$	2,97			
$\text{O}_{\text{II}}-\text{O}_{\text{IV}}$	3,44			
$\text{O}_{\text{II}}-\text{O}_{\text{IV}}$	3,07			
O-O (Oktaederkanten)				
$\text{O}_{\text{III}}-\text{O}_{\text{IV}}$	2,61			
$\text{O}_{\text{III}}-\text{O}_{\text{IV}}$	2,95			
$\text{O}_{\text{II}}-\text{O}_{\text{IV}}$	2,85			
$\text{O}_{\text{II}}-\text{O}_{\text{IV}}$	2,80			

## Diskussion

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

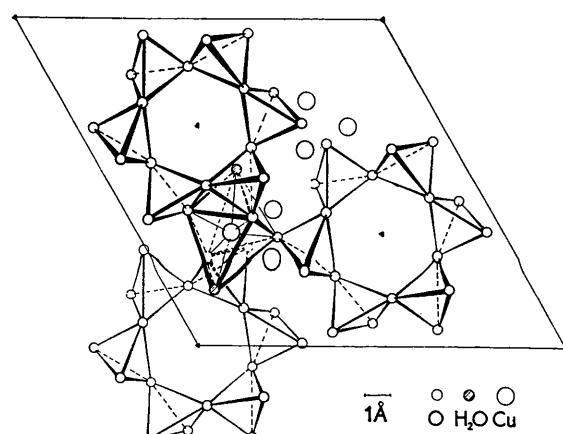


Fig. 4. Projektion der Atomlagen des Dioptas auf die Basis-Ebene. Die  $\text{Si}_4$ -Tetraeder sind durch ihre Kanten gekennzeichnet, ebenso ein Koordinations-Oktaeder um ein Cu-Atom. Es sind die Lagen einiger Cu und nur zweier H<sub>2</sub>O angegeben.

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

 $F_{hk0}$ ,  $F_{0kl}$  und  $F_{1kl}$ .*n* bedeutet, dass die betreffende Interferenz nicht mit erkennbarer Intensität beobachtet wurde.

$h \ k \ l = 1$	$ F_{\text{obs}} $	$F_{\text{calc}}$	$h \ k \ l = 1$	$ F_{\text{obs}} $	$F_{\text{calc}}$	$h \ k \ l = 1$	$ F_{\text{obs}} $	$F_{\text{calc}}$	$h \ k \ l = 1$	$ F_{\text{obs}} $	$F_{\text{calc}}$	$h \ k \ l = 1$	$ F_{\text{obs}} $	$F_{\text{calc}}$	
0 3 0	37	36	5,11,..,0	42	-38	12,12,..,0	n	5	0 5 . 2	131	115	0,72,..,6	24	-57	
0 6 0	15	-14	5,14,..,0	n	0	13, 1,..,0	35	-40	0 2 . 2	46	37	0 9 . 6	30	-30	
0 9 0	39	-39	5,17,..,0	14	22	13, 4,..,0	42	27	0 1 . 2	34	31	0,12,..,0	16	21	
0,12,..,0	37	40	6 3 . 0	73	-71	13, 7,..,0	46	32	0 4 . 2	n	14	0,15,..,0	1	-5	
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	
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	
1 1 . 0	86	-96	6,12,..,0	n	0	14, 5,..,0	n	-9	0,13,..,2	n	8	1 1 . 0	14	-10	
1 4 . 0	66	-68	6,15,..,0	n	7	14, 8,..,0	n	-3	0,16,..,2	36	-24	1 7 . 0	n	-3	
1 7 . 0	n	-3	7 1 . 0	50	-35	15, 3,..,0	n	6	0,15,..,3	28	21	1,10,..,0	47	-50	
1,13,..,0	54	-35	7 4 . 0	38	-35	15, 6,..,0	9	-16	0,12,..,3	n	-11	1,16,..,0	n	-9	
1,16,..,0	n	-9	7,13,..,0	31	27	16, 1,..,0	27	-22	0 5 . 3	9	5	1,19,..,0	n	2	
1,19,..,0	n	2	7,16,..,0	12	-11	16, 7,..,0	8	-11	0 3 . 3	73	55	2 2 . 0	51	-59	
2 2 . 0	51	-59	8 2 . 0	70	71	17, 2,..,0	n	1	0 0 . 3	87	89	2 5 . 0	55	53	
2 8 . 0	38	36	8 5 . 0	n	5	17, 5,..,0	52	36	0 3 . 3	9	-12	2,11,..,0	8	-5	
2,11,..,0	n	-9	8,8 . 0	8	-5	18, 3,..,0	n	-5	0 6 . 3	n	15	2,14,..,0	n	-7	
2,14,..,0	n	-7	8,11,..,0	16	-15	19, 1,..,0	n	-14	0 9 . 3	28	-18	2,17,..,0	14	15	
2,17,..,0	n	7	8,14,..,0	n	7	20, 2,..,0	30	18	0,12,..,3	9	14	3 3 . 0	17	23	
3 3 . 0	n	14	9 3 . 0	19	20	0 3 . 0	38	37	0,15,..,3	12	-5	3 6 . 0	18	-19	
3 6 . 0	37	36	10,10,..,0	43	42	0 6 . 0	44	-14	0,17,..,4	n	14	4 1 . 0	26	30	
4 4 . 0	57	-61	10,13,..,0	n	3	0 9 . 0	40	-38	0,10,..,4	9	-2	4 7 . 0	10	-10	
4 7 . 0	n	-10	11, 2,..,0	n	-10	0 4 . 1	48	42	0 7 . 4	31	-39	4,10,..,0	n	1	
4,10,..,0	n	1	11, 5,..,0	39	29	0 1 . 1	13	10	0,12,..,0	37	39	4,13,..,0	19	-19	
4,13,..,0	n	-19	11, 8,..,0	n	-16	0 2 . 1	80	85	0,15,..,1	33	37	4,16,..,0	14	-18	
4,16,..,0	n	-18	11,11,..,0	15	-15	0 5 . 1	92	94	0,17,..,1	9	-15	5 2 . 0	96	104	
5 2 . 0	28	32	12, 3,..,0	30	-24	0 8 . 1	18	18	0 5 . 5	n	-20	5 5 . 0	94	92	
5 5 . 0	n	24	12, 6,..,0	30	-24	0,11,..,1	27	-21	0 2 . 5	46	-46	5 6 . 0	25	27	
5 6 . 0	n	0	12, 9,..,0	n	0	0,14,..,1	n	5	0 1 . 5	22	28	0,17,..,1	34	35	
0,17,..,1	n	5	0,17,..,2	27	30	0 4 . 5	n	4	0,17,..,2	0 7 . 5	9	0,17,..,2	n	4	
0,17,..,2	n	4	0,17,..,3	9	-15	0,10,..,5	59	-54	0,17,..,2	0 13,..,5	n	3	0,16,..,5	18	-17
0,16,..,5	n	5	0,18,..,2	28	-25	0,16,..,5	18	-17	0,16,..,5	18	-17	0,17,..,6	24	-33	
0,17,..,6	24	-33	1 1 . 0	88	-95	1 3 . 4	20	27	1 2 . 9	n	-1	1,11,..,6	30	-30	
0 9 . 6	13	15	1 4 . 0	67	-68	1 5 . 4	n	5	1 1 . 9	n	-1	1,14,..,6	16	21	
0 8 . 6	16	11	1 7 . 0	n	-5	1 3 . 4	37	-37	1,16,..,1	37	-35	0 6 . 6	55	-43	
0 3 . 6	55	-43	1,10,..,0	49	-50	1 0 . 4	n	13	1,17,..,1	n	-4	1,12,..,5	n	4	
0 0 . 6	115	-113	1,13,..,0	33	-36	1 3 . 4	145	134	1,17,..,1	n	6	1 9 . 5	23	-17	
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	
0 6 . 6	n	14	1,17,..,1	n	-16	1 9 . 4	40	-46	1 8 . 7	98	-99	0 9 . 6	15	15	
0 9 . 6	n	15	1 5 . 1	n	-12	1,12,..,4	n	-16	1 7 . 7	12	12	0,12,..,6	13	-19	
0,12,..,6	13	-19	1 5 . 1	46	-42	1,13,..,5	56	-50	1 2 . 7	46	-49	1 3 . 5	90	-78	
0,15,..,6	38	-41	1 5 . 1	84	-83	1,10,..,5	n	-7	1 5 . 1	n	-3	1 6 . 5	55	-43	
0,10,..,7	44	-46	1 0 . 1	11	12	1 7 . 5	50	59	1 8 . 7	95	-99	1 9 . 5	23	29	
0 7 . 7	60	-57	1 3 . 1	40	-25	1 4 . 5	120	119	1,11,..,7	51	-60	1,12,..,5	n	16	
0 5 . 7	n	-2	1 6 . 1	16	-11	1 3 . 5	23	32	1,19,..,7	n	0	1,17,..,6	n	2	
0 7 . 7	n	3	1 9 . 1	36	-43	1 2 . 5	21	-13	1,17,..,3	46	-55	1 8 . 5	60	54	
0 2 . 7	20	-23	1,12,..,1	n	-5	1 5 . 5	25	-32	1 3 . 2	60	-64	1 3 . 5	27	23	
0 5 . 7	61	-59	1,15,..,1	18	-22	1 8 . 5	78	82	1 6 . 2	39	35	1 2 . 5	30	-10	
0 8 . 7	n	0	1,16,..,2	n	-9	1,11,..,5	26	34	1 3 . 2	13	-11	1 1 . 6	30	-10	
0,11,..,7	n	8	1,13,..,2	72	-77	1,17,..,6	n	18	1 0 . 2	34	35	1 4 . 6	43	46	
0 8 . 8	23	-24	1,10,..,2	n	-18	1 8 . 6	43	-35	1 3 . 2	173	-194	1 7 . 5	n	-8	
0 5 . 8	66	-64	1 7 . 2	15	19	1 3 . 6	n	10	1 6 . 3	122	-105	1,10,..,6	20	28	
0 2 . 8	31	-26	1 5 . 2	66	61	1 2 . 6	89	80	1 9 . 2	n	0	1,18,..,7	n	17	
0 1 . 8	n	-3	1 1 . 2	36	35	1 1 . 6	89	80	1,12,..,5	35	31	1 7 . 7	21	41	
0 4 . 8	8	11	1 2 . 2	44	-39	1 4 . 6	n	5	1,14,..,3	57	-53	1 4 . 5	n	18	
0 7 . 8	28	-19	1 5 . 2	56	-44	1 7 . 6	n	4	1,11,..,3	n	-12	1 1 . 7	n	3	
0,10,..,8	58	-55	1 8 . 2	n	-4	1,10,..,6	n	9	1 8 . 3	68	60	1 2 . 7	n	-8	
0 8 . 9	n	3	1,11,..,2	n	-3	1 3 . 7	36	24	1 5 . 3	27	28	1 5 . 7	34	38	
0 3 . 9	42	-37	1,14,..,2	16	-21	1 3 . 7	25	25	1 2 . 3	105	-96	1 8 . 7	n	23	
0 0 . 9	67	-64	1,17,..,3	31	32	1 3 . 7	n	25	1 1 . 3	105	-96	1 5 . 8	43	55	
0 3 . 9	n	6	1,17,..,3	n	27	1 0 . 7	n	3	1 4 . 3	26	24	1 6 . 8	n	9	
0 6 . 9	n	10	1 8 . 3	100	-90	1 3 . 7	84	79	1 7 . 3	n	-10	1 3 . 8	n	-1	
0, 7 . 10	n	-5	1 5 . 3	n	11	1 6 . 7	35	29	1,10,..,3	n	-1	1 0 . 8	n	-2	
0, 2 . 10	n	4	1 2 . 3	48	54	1 9 . 7	n	1	1,13,..,3	78	-74	1 3 . 8	23	49	
0, 5 . 10	37	-29	1 1 . 3	48	54	1 7 . 8	n	12	1,13,..,5	48	55	1 6 . 8	26	39	
1,18,..,0	37	-46	1 4 . 3	41	-40	1 4 . 8	n	12	1,15,..,4	40	50	1 3 . 9	n	-1	
1,11,..,0	20	12	1,10,..,3	28	-35	1 7 . 8	35	36	1 7 . 5	54	-53	1 2 . 5	30	46	
1 8 . 0	42	-38	1,13,..,3	68	71	1 5 . 8	n	7	1 2 . 5	102	-86	1 1 . 5	30	46	
1 5 . 0	29	29	1,15,..,4	n	-9	1 8 . 8	45	28	1 2 . 5	11	8	1 4 . 9	n	1	
1 2 . 0	68	-95	1,17,..,4	n	30	1 5 . 9	n	1	1 5 . 4	n	6	0,16,..,5	18	-17	

und im Cordierit. Diese Anionen-Komplexe werden durch die Cu-Ionen zusammengehalten. Das Sauerstoffatom O<sub>IV</sub> kann eindeutig als H<sub>2</sub>O-Molekül identifiziert werden, da Hydroxylgruppen auf Grund der Atomabstände auszuschliessen sind. Es zeigt sich nämlich, dass die freien O-Ecken der Tetraeder (O<sub>II</sub> und

O<sub>III</sub>) beide gleich fest an je zwei Cu gebunden sind, während O<sub>IV</sub> 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 (Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)<sup>12-</sup> 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  $\text{O}_1$  nur 2,34 Å von der dreizähligen Achse entfernt, so dass die lichte Weite der Ringe zu klein wird, um die  $\text{H}_2\text{O}$ -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  $\text{H}_2\text{O}$ -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  $\text{Si}_6\text{O}_{18}$  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  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen auftritt, ist mit  $98^\circ$  nur wenig verschieden von dem Tetraederwinkel. Aus diesen Gründen kann man vermuten, dass die  $\text{H}_2\text{O}$ -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  $\text{H}_2\text{O}$ -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  $\text{O}_1$  eines Ringes dort praktisch in einer Ebene liegen). Demgegenüber erscheint die oben angegebene Struktur genügend gut gesichert durch die gut aufgelösten Elektronendichthe-Projektionen und durch den Vergleich der Strukturfaktoren. Darüber hinaus entspricht die hier gefundene Struktur besonders hinsichtlich der Koordination des Cu-Atomes völlig den sonstigen kristallchemischen Erfahrungen.

#### Literatur

- BELLOW, 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.
- THILO, E., FUNK, H. & WICHHMANN, 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.