

Conclusion

Both the δ and the R phases are examples of structures containing atoms with triangulated co-ordination shells and coordination numbers 12, 14, 15 and 16, but with regions where the planar layering of the atoms has been disturbed. Frank & Kasper (1958) anticipated that deviations from a planar arrangement might occur in structures of this type, but concluded that there was 'strong indication that structures containing exclusively "normal coordinations" will be "layer structures" having unlimited coplanar or approximately coplanar arrays of neighboring atoms'. Therefore in their analysis and classification of these complex alloy structures (Frank & Kasper, 1959) only structures based on the planar or approximately planar layering of the atoms were considered. Both the δ and the R phases show that large deviations from planarity may occur even with 'normal coordinations' for all of the atoms. It seems therefore that in any further classification of these alloy structures, an attempt should be made to take into account significant deviations from the planar layering of the atoms.

We wish to thank Prof. Paul A. Beck of the University of Illinois for supplying us with specimens. We are grateful to Dr W. R. Busing of the Oak Ridge National Laboratory for many helpful suggestions regarding the use of his IBM 704 programs. We gratefully acknowledge financial support from the

U.S. Army Research Office (Durham), and the use of the facilities of the M.I.T. Computation Center.

References

- ARNFELT, H. & WESTGREN, A. (1935). *Jernkontor. Ann.* **119**, 185.
 BERGMAN, G. & SHOEMAKER, D. P. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 857.
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1959a). *ORXLS, A Crystallographic Least Squares Refinement Program for the IBM 704*, Oak Ridge National Laboratory Central Files No. 59-4-37.
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1959b). *ORXFE, A Crystallographic Function and Error Program for the IBM 704*, Oak Ridge National Laboratory Central Files No. 59-12-3.
 DAUBEN, C. H. & TEMPLETON, D. H. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 841.
 FRANK, F. C. & KASPER, J. S. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 184.
 FRANK, F. C. & KASPER, J. S. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 483.
 KOMURA, Y., SLY, W. G. & SHOEMAKER, D. P. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 575.
 PEACOR, D. R. & PREWITT, C. T. (1962). *Rev. Sci. Instrum.* **33**, 550.
 SHOEMAKER, C. B., FOX, A. H. & SHOEMAKER, D. P. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 585.
 SHOEMAKER, D. P., SHOEMAKER, C. B. & WILSON, F. C. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 1.
 SHOEMAKER, D. P. & SLY, W. G. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 552.
 THOMAS, L. H. & UMEDA, K. (1957). *J. Chem. Phys.* **26**, 293.

Acta Cryst. (1963). **16**, 1009

Die Kristallstruktur von Dolerophanit, $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$

VON E. FLÜGEL-KAHLER*

Mineralogisch-kristallographisches Institut der Universität Göttingen, Lotzestrasse 16-18, Deutschland

(Eingegangen am 20. Dezember 1962)

Dolerophanite, $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$, crystallizes in the spacegroup $C2/m$ with the unit-cell dimensions:

$$a = 9.355, b = 6.312, c = 7.628 \text{ \AA}, \beta = 122^\circ 17.5', Z = 4.$$

The structure has been determined and refined by electron-density projections and a generalized projection. Two types of coordination around Cu have been found: Cu(2) surrounded by 5 oxygen atoms at approximately equal distances (1.87-2.14 Å) forming a trigonal dipyramidal, and Cu(1) in [4+2] coordination (distorted octahedron) with oxygen. The $\text{Cu}^{[4+2]}\text{O}_6$ octahedra form chains along [010] connected by double groups of trigonal dipyramids.

Dolerophanit, $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ entstand als Sublimationsprodukt während des Vesuvausbruches im Jahre 1868 und wurde von Scacchi (1873) erstmals beschrieben. Bisher blieb dieses Vorkommen das einzige natürliche. Kristalle aus einem Hochofen in Åtvidaberg (Schwe-

den) mit derselben chemischen Zusammensetzung wie Dolerophanit konnten von Strandmark (1902) vermessen werden. Als Pulver lässt sich Dolerophanit leicht durch Erhitzen von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ auf 650 °C herstellen (Mrose, 1961).

Kristalle vom Vesuv, die zur Untersuchung zur Verfügung standen, sind fast durchwegs allseitig ausgebildet und von hell- bis dunkelbrauner Farbe.

* Gegenwärtige Anschrift: Lehrstuhl für Strukturforschung, Technische Hochschule, Darmstadt, Deutschland.

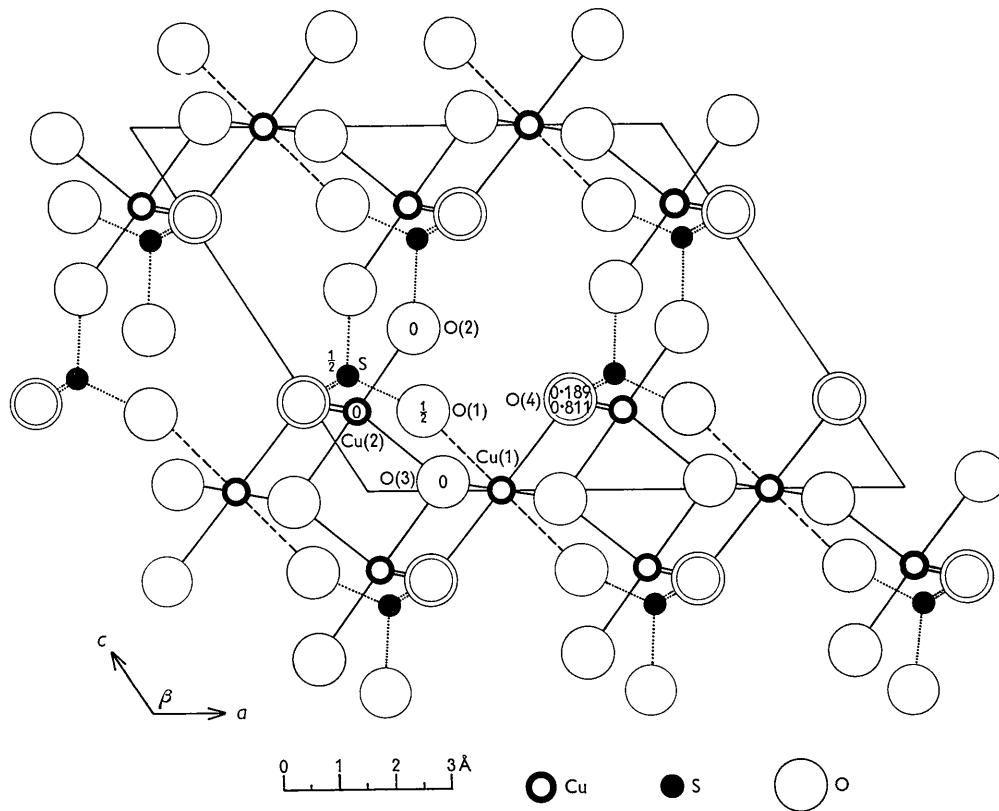


Fig. 1. Projektion der Atomenschwerpunkte nach [010]. Die trigonal-dipyramidalen, sowie die planar quadratische Koordination um das Cu sind mit ausgezogenen Linien, die Ergänzung zur [4 + 2]-Koordination gestrichelt und das Sulfattetraeder punktiert dargestellt.

Eine qualitative Röntgenfluoreszenzuntersuchung zeigt an Kationen neben Cu nur Spuren von Zn und Ni. Dolerophanit besitzt eine gute Spaltbarkeit nach $\{10\bar{1}\}$ (Aufstellung wie Dana, 1951), die Kristalle sind nach der Y -Achse gestreckt. Nach den Angaben von Zambonini (1936) kristallisiert Dolerophanit in der Klasse $2/m$ (C_{2h}). Unter dieser Voraussetzung geben Richmond & Wolfe (1940) als Raumgruppe $C2/m$ (C_{2h}^3) an. Mrose (1961) hat an Material vom Vesuv die Gitterkonstanten neu bestimmt; ihre Angaben für die Gitterkonstanten stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit eigenen Messungen überein.

Gitterkonstanten nach Mrose (1961):

$$a = 9,355 \pm 0,010, \quad b = 6,312 \pm 0,005, \\ c = 7,628 \pm 0,005 \text{ \AA}; \quad \beta = 122^\circ 17,5'.$$

Raumgruppe: $C2/m$ (C_{2h}^3). $Z = 4$.

Röntgenographische Untersuchung

Ein kleiner und sehr flächenreicher Kristall ($0,1 \times 0,2 \times 1,8$ mm) diente zum Sammeln der erforderlichen röntgenographischen Daten. Da nur außerordentlich wenig von dem recht seltenen Untersuchungsmaterial zur Verfügung stand, musste auf jegliche Bearbeitung des Kristalls verzichtet werden.

Mit dem Auftreten von Extinktionserscheinungen wurde daher gerechnet. Integrierte Weissenberg-Aufnahmen (Mo-Strahlung) lieferten die Reflexe $h0l$ und $h1l$, integrierte Precessionaufnahmen (Ag-Strahlung) die Reflexe $hk0$, $0kl$, hkh und $hk\bar{h}$. Alle Aufnahmen sind nach der 'multiple exposure' Methode belichtet und anschliessend photometriert worden; sehr schwache Reflexe wurden visuell geschätzt. Für die ermittelten Intensitäten erfolgte keine Absorptionskorrektur.

In Richtung der kristallographischen Achsen wurden Pattersonprojektionen berechnet. Die Lösung der Struktur erfolgte von der Projektion nach [010] ausgehend (Fig. 1 und 2); wo unter der Annahme der Raumgruppe $C2/m$ die kürzeste Gitterkonstante noch von einer Spiegelebene geteilt wird.

Nach schrittweiser Einbeziehung aller Atome in die Berechnung der Strukturfaktoren wurden die x - und y -Parameter in der Projektion parallel [010] durch $(F_o - F_c)$ -Synthesen weiterverfeinert. In der Projektion um [001] tritt nur mehr ein einziger freier y -Parameter (für O(4)) auf, der nach derselben Methode in dieser Projektion bestimmt wurde.

Die gefundene Struktur entspricht in vielen Punkten den bisherigen kristallchemischen Erfahrungen, für eines der Kupfer tritt jedoch die recht selten be-

schriebene trigonal-dipyramidal Koordination auf. Daher wurden zur besseren Belegung noch die Projektionen parallel [100], [101], [101̄], sowie die verallgemeinerte Projektion der hll -Daten um [010] herangezogen (Fig. 3). Letztere ist zur genaueren Belegung

der Struktur besonders geeignet, da die Maxima für Cu(1) nicht mehr auftreten. Dadurch wird der für die trigonal-dipyramidal Koordination entscheidende Sauerstoff O(3) im Gegensatz zur Elektronendichte-Projektion parallel [010] frei von jeder Überlappung

Tabelle 1. Vergleich der F_o und F_c

Die Strukturfaktoren sind auf 4 Formeleinheiten bezogen. Eingeklammerte Werte sind nicht beobachtet, statt dessen wird der wahrscheinlichste Wert nach Hamilton (1955) angegeben. F_o mit Korrektur der sekundären Extinktion sind durch E gekennzeichnet

$h \ 0 \ 1$	F_o	F_c	$h \ 0 \ 1$	F_o	F_c	$h \ 0 \ 1$	F_o	F_c	$h \ 0 \ 1$	F_o	F_c	$h \ 0 \ 1$	F_o	F_c	$h \ 0 \ 1$	F_o	F_c
0 0 1 E 129,9	117,0	4 0 8	72,8	65,7	12 0 2	19,2	18,7	4 0 13	(6,2) -	1,6	10 0 2	81,2	- 82,5	74 0 5	(10,2)	8,8	
2 61,0	- 52,1	9	22,2	26,2	3	(6,2)	7,8	14	23,2	22,4	3	(4,3)	2,6	6	55,3	- 56,7	
3 76,8	67,5	10	12,7	- 9,5	4	14,1	11,9				4	(4,3)	3,3	7	43,3	- 41,7	
4 E 173,4	179,3					6 0 1	56,2	- 49,8			5	97,9	- 98,6	8	(5,6)	8,3	
5 106,6	109,8	6 0 0	107,5	111,4	14 0 0	(6,1)	1,1		2	25,9	6	75,4	- 81,2	9	(5,7)	5,3	
6 36,8	37,0	1	64,1	- 58,5	1	14,0	- 13,3		3	57,7	- 87,0	7	26,4	- 27,3	10	16,0	- 20,1
7 (4,3)	5,0	2	34,5	- 28,7	2	31,0	- 27,0		4	97,0	- 114,7	8	17,7	- 16,1	11	19,6	- 25,1
8 26,0	25,4	3	14,9	- 14,2					5	67,7	- 72,5	9	20,1	- 18,9	12	33,3	- 36,6
9 79,7	79,6	4	20,9	- 22,1	2 0 1	44,4	50,7		6	16,5	- 23,8	10	52,0	- 61,5	13	(6,2)	- 11,1
10 35,9	35,0	5	51,4	- 47,2	2 E 184,3	- 210,8		7	31,2	- 37,6	11	49,4	- 53,7	14	(6,3)	5,8	
11 11,6	- 8,0	6	57,1	- 52,0	3 E 167,8	- 185,0		8	32,4	- 31,0	12	(5,7)	- 3,1	27,6	27,7		
12 (6,3)	8,5	7	14,0	8,9	4	37,3	- 36,3		9	74,2	- 75,1	15	11,0	8,3	2	25,0	19,7
2 0 0	27,3	- 26,9	9	36,5	- 35,1	6	41,0	- 37,1	11	17,1	8,3	15	26,6	- 34,1	3	(6,2)	- 6,7
1 E 204,1	- 196,8	8 0 0	22,7	21,6	8	58,4	- 61,2	12	(5,7)	- 9,6	4	12,6					11,4
2 E 196,1	- 194,3	8 0 0	22,7	21,6	8	67,6	- 66,4	13	48,0	- 49,0	12 0 1	25,0	- 26,6	5	46,1	45,2	
3 20,6	- 21,9	1	89,1	79,0	9	34,0	- 34,2	14	31,5	- 35,1	2	20,7	- 16,3	6	37,3	32,1	
4 29,2	- 27,5	2	54,9	50,6	10	29,3	15,2				3	47,0	43,8	7	(6,0)	- 4,4	
5 52,0	- 48,5	3	36,6	29,8	11	23,7	- 24,1	8 0 1	11,5	- 9,1	4	88,4	87,7	8	14,6	15,8	
6 90,2	- 85,5	4	23,7	18,6	12	42,1	- 42,0	2	83,0	81,6	5	21,2	22,2	9	27,5	26,7	
7 83,0	- 73,0	5	(5,7)	1,2	13	14,1	- 15,9	3	124,7	152,1	6	11,1	- 11,2	10	32,1	29,4	
8 (5,3)	- 2,9	6	36,2	34,3				4	28,5	31,6	7	32,9	32,9	11	29,4	28,8	
9 (5,7)	0,4	7	42,3	37,2	4 0 1 E 147,0	160,0	5	(3,8)	5,6	8	50,0	55,6	12	(6,3)	8,4		
10 53,5	- 46,7	10 0 0	11,4	- 9,8	3	(2,6)	- 3,4	7	87,3	88,3	10	22,8	24,0	17,0 0 5	19,7	- 16,5	
11 50,4	- 46,0	10 0 0	16,4	- 15,7	4	47,6	51,1	8	68,9	80,1	11	(5,7)	- 2,0	6	(6,3)	- 0,9	
4 0 0	71,7	70,5	2	35,4	- 34,4	5	81,4	102,2	9	26,4	29,3	12	(5,9)	17,2			
1 8,8	- 6,8	3	44,4	- 37,7	6	43,2	42,5	10	8,0	- 8,4	13	35,5	41,5	7	18,3	- 18,1	
2 70,6	64,5	4	43,2	- 38,3	7	62,3	63,7	11	27,9	34,8	14	19,8	20,9	8	35,2	- 34,8	
3 75,6	66,9	5	18,4	- 17,4	8	20,0	24,9	12	69,3	78,0	9	27,1	- 23,2				
4 87,8	79,2	6	(6,3)	- 2,0	9	(4,6)	3,9	13	13,5	19,0	14	10,0	- 8,8	2	47,8	- 45,1	
5 33,6	34,4	12 0 0	52,9	47,7	11	59,5	54,2				3	46,3	- 46,3				
6 (4,9)	- 3,4	22,9	22,2	1	51,0	39,4	12	(5,9)	9,5	10 0 1	103,4	- 94,2	4	10,3	9,8		
$h \ 1 \ 1$	F_o	F_c	$h \ 1 \ 1$	F_o	F_c	$h \ 1 \ 1$	F_o	F_c	$h \ 1 \ 1$	F_o	F_c	$h \ 1 \ 1$	F_o	F_c	$h \ 1 \ 1$	F_o	F_c
1 1 0	34,6	31,4	5 1 1	67,1	- 59,8	11 1 0	(4,7)	- 6,7	3 1 4	64,9	- 84,7	7 1 2	45,8	45,1	7 1 2	(10,6)	- 8,1
1 56,0	- 48,4	2	(8,1)	12,7	1	39,7	39,4	5	40,1	49,1	3	35,3	40,7	3	20,6	16,5	
2 47,0	- 44,6	3	92,7	82,5	2	12,5	6,9	6	72,1	82,0	4	(7,6)	- 0,9	4	(10,1)	11,6	
3 60,4	- 59,9	4	(9,7)	- 5,3	3	39,8	- 35,2	7	41,6	- 49,6	5	47,3	- 51,8	5	(10,1)	6,5	
4 76,7	75,5	5	55,9	- 51,5		8	46,9	- 55,6	6	(8,3)	9,3	6	51,1	- 52,0			
5 40,7	34,1	6	(11,3)	9,9	13 1 0	32,9	30,7	9	25,5	22,0	7	78,4	80,1	7	23,3	- 20,6	
6 45,4	- 40,3							10	27,9	22,6	8	(9,4)	- 6,7	8	41,6	39,7	
7 36,1	- 30,5	7 1 0	34,9	- 30,1	1 1 1	61,6	60,0				9	28,9	- 35,5	9	(11,2)	16,2	
8 26,8	18,8	1	33,3	- 29,6	2	(4,3)	- 2,8	5 1 1	46,2	46,9				10	40,4	- 42,0	
3 1 0	29,9	27,1	3	35,6	27,1	4	(6,4)	- 0,5	2	44,8	54,1	2 1 3	21,3	- 17,8			
1 87,1	89,0	4	41,3	- 35,5	5	104,3	106,2	4	89,1	- 108,0	3	15,4	15,8	2	(12,1)	- 13,0	
2 90,3	86,6	5	20,5	- 15,6	6	(8,3)	0,3	5	56,4	- 50,7	4	17,7	12,4	3	(11,8)	- 0,5	
3 40,8	39,0	7 1 0	55,6	- 56,3	8	(10,1)	- 4,4	7	27,1	32,5	6	30,3	- 30,3	5	19,8	22,5	
4 63,6	59,3	1 1 0	23,4	16,6	9	33,3	28,0	8	59,9	- 61,6	7	21,3	32,0	6	(14,4)	5,0	
5 41,3	- 35,8	2	42,9	39,1		9	28,8	- 36,0	8	39,9	46,4	7	38,2	- 40,7			
6 59,1	- 54,8	3	19,7	- 14,9	3 1 1	28,1	29,0	10	27,1	24,9	9	36,3	- 34,0	8	(11,7)	2,1	
7 (11,1)	15,1	4	46,4	- 38,8	2	36,7	46,2				9	41,5	44,5				
5 1 0	49,6	- 49,9			3	110,3	- 112,6	7 1 1	11,2	9,3	11 1 1	38,0	- 39,7				
$h \ k \ 0$	F_o	F_c	$h \ k \ 0$	F_o	F_c	$h \ k \ 0$	F_o	F_c	$h \ k \ 0$	F_o	F_c	$h \ k \ 0$	F_o	F_c	$h \ k \ 0$	F_o	F_c
2 0 0	26,0	- 26,6	11 1 0	(4,8)	- 5,6	3 3 0	63,7	60,6	10 4 0	18,0	- 17,5	4 6 0	67,2	- 63,7	2 8 0	32,3	- 27,2
4 68,3	70,6	13	33,3	30,8	5	(3,8)	- 13,7	12	39,8	38,3	6	(4,6)	1,6	4	(4,6)	3,8	
6 102,3	- 111,6		7	16,9	- 11,2						8	47,2	- 52,1	6	66,1	- 67,4	
8 21,6	20,6	0 2 0	83,2	83,6	9	50,6	- 37,4	1 5 0	(3,9)	14,4	10	41,4	39,5	8	(4,3)	- 1,7	
10 10,8	- 11,6	2	82,8	85,4	11	(4,7)	3,6	3	33,0	- 34,5	1 7 0	23,4	27,5	1 9 0	(4,6)	18,1	
12 50,4	49,1	4	132,4	- 142,2	13	40,8	35,1	5	37,4	36,6	9	12,6	12,2	1	23,3	- 24,1	
1 1 0	35,0	31,2	8	92,0	- 92,1	0 4 0 E 220,8	221,5	9	28,4	- 29,9	3	21,9	22,4	3	7,7	14,3	
3 30,2	27,9	10	41,3	42,8	2	45,6	- 43,0	11	(4,4)	- 7,1	7	(4,7)	- 12,6	7	(3,8)	- 11,8	
5 50,2	- 51,1	12	20,1	- 15,6	4	23,9	24,8		9	25,3	- 27,6						
7 35,4	- 31,8	6	105,5	- 103,1	0 6 0	53,7	57,0		8 0 0	82,4	81,0	0 8 0	82,1	93,0	2	38,7	42,2
9 56,4	- 54,7	1 3 0	80,6	81,7	8	11,3	6,8	2	82,4	81,0	0 8 0	82,1	93,0	4	32,6	- 32,5	
0 k 1	F_o	F_c	0 k 1	F_o	F_c	0 k 1	F_o	F_c	0 k 1	F_o	F_c	0 k 1	F_o	F_c	0 k 1	F_o	F_c
0 0 1 E 122,9	117,0	0 2 0	82,6	83,6	0 2 11	52,9	- 47,6	0 4 9	65,3	67,7	0 6 8	33,3	- 34,6	0 10 0	21,4	25,6	
2 57,7	- 52,1	1	90,7	- 89,8		10	37,4	36,6	9	12,6	12,2	1	23,3	- 24,1	2	49,9	- 57,3
3 72,6	67,0	2	E 151,3	- 152,1	0 4 0 E 214,8	221,5	0 6 0	53,4	57,0	0 8 0	81,5	93,0	5	18,2	- 28,8		
4 E 174,2	179,9	3	89,6	- 92,1	1	78,3	77,0	0 6 0	53,4	57,0	0 8 0	81,5	93,0	5	18,2	- 28,8	
5 100,8	111,4	4	15,2	- 17,2	2	(7,2)	- 5,5	1	53,7	- 48,1	1	37,9	36,3	4	(6,6)	1,7	
6 34,8	36,2	5	23,2	- 20,9	3	60,3	51,5	2	107,4	- 111,7	2	14,9	4,6	5	(4,1)	- 6,5	
7 (4,1)	4,4	6	34,8	- 39,4	4	112,6	109,5	3	50,7	- 52,5	3	39,1	28,7				
8 24,6	27,4	7	77,6	- 74,8	5	80,3	80,1	4	(8,6)	4,3	4	45,9	50,3				
9 75,4	80,6	8	60,5	- 59,8	6	46,4	41,3	5	21,5	- 12,6	5	38,9</					

Tabelle 1 (Fortsetzung)

h	k	h	F_o	F_c	h	k	h	F_o	F_c	h	k	h	F_o	F_c	h	k	h	F_o	F_c	h	k	h	F_o	F_c								
0	2	0	82,8	83,7	1	3	1	38,5	34,1	2	4	2	108,2	110,8	3	7	3	16,3	19,5	4	8	4	22,4	28,6	6	0	6	54,1	-	52,3		
4		B	215,6	221,5	5		5	24,1	19,7	6		6	(10,1)	2,1	9	(9,3)	15,1		5	1	5		56,5	-	51,3	2		(10,5)	15,2			
6			53,5	57,1	7		7	18,7	14,6	8		8	41,8	-	48,2				46,7	-	43,1			40,3	-	41,2	4		43,4	-	40,0	
8			81,7	93,0	9		9	15,9	9,5									31,6	-	30,7			15,1			13,2						
10			21,4	25,6						3	1	3	41,4	39,5	2			4	0	4	83,2	81,2	3									
1	1	1	56,7	48,4	2	0	2	E	184,6	-195,0	3	3	3	32,8	30,1	4			54,4	54,7	7											
										5		5	24,6	29,0	6			17,8	-	14,9												
h	k	\bar{h}	F_o	F_c	h	k	\bar{h}	F_o	F_c	h	k	\bar{h}	F_o	F_c	h	k	\bar{h}	F_o	F_c	h	k	\bar{h}	F_o	F_c								
0	2	0	93,3	83,7	2	2	2	73,2	73,1	4	2	4	E	133,0	-148,9	6	2	5	73	123,3	118,0	8	4	8	58,6	57,7	10	6	10	(10,9)	0,8	
4		B	223,3	221,5	4		E	105,8	-108,5	4		4		20,2	17,1	4	(10,9)	-	6,3	(11,5)	-	6,3	8	27,3	31,9	11	1	11	(12,1)	-	19,7	
6			61,9	57,1	6		(10,9)	10,1	6		6		65,8	-65,0	6	63,1	60,3	2,7			3			(12,0)	-	18,0	5		(12,1)	-	17,0	
8			94,5	93,0	8		52,7	-46,5	8		8	(11,5)	1,6	8	(11,5)																	
10			24,8	25,6	10		(10,8)	5,7	10		10		24,7	-35,5	7	1	7	79,6	79,7	9	1	9	36,7	-	33,0							
1	1	1	62,3	60,3	3	1	3	E	111,8	-112,7	5	1	5	57,2	-50,6	3	81,1	71,6	3			32,5	-	30,8	12	0	12	(6,4)	19,9			
3			47,4	48,3	3			78,4	-85,8	3		3		51,7	-44,0	5	65,3	58,0	5			23,8	-	25,1	2		38,9	-	36,5			
5			36,4	35,7	5			58,3	-58,5	5		5		36,3	-33,3	7	45,0	45,3	7			19,1	-	20,5	4		(8,4)	15,4				
7			21,6	22,8	7			35,1	-39,0	7		7		27,5	-25,0	9	38,3	34,4				10	0	10	56,9	-	64,3					
9		(11,5)	15,0	9	15,2	-27,6	9		9		9		24,1	-17,6	2	75,5	81,8	2	(12,1)	12,0				44,2	-	49,2						
2	0	2	E	201,6	-210,1	4	0	4	52,2	50,7	6	0	6	18,2	-24,2	2	24,1	-23,4	4													

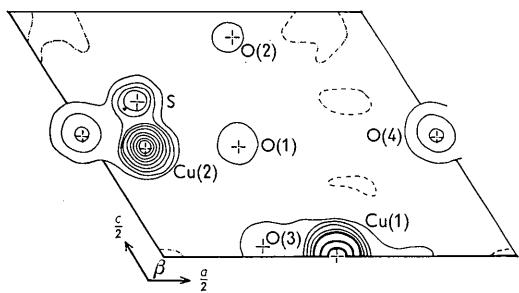


Fig. 2. Elektronendichte-Projektion nach [010]. Die Null-Linie ist strichpunktiert dargestellt. Die Höhenschichtlinien sind im Abstand von $10 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-2}$ aufgetragen. Die stark ausgezogenen Linien um Cu(1) geben die Höhen von 50, 100 und $150 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-2}$ an. Konvergenzfaktor: $\exp(-0,8\sin^2\theta/\lambda^2)$.

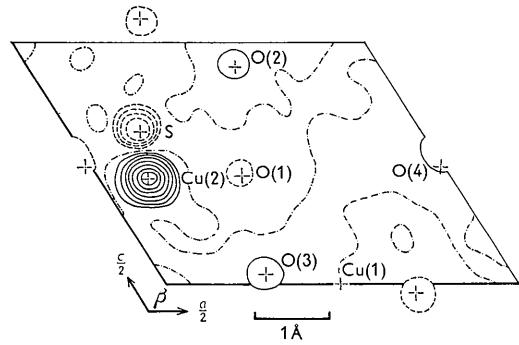


Fig. 3. Verallgemeinerte Projektion der ersten Schichtlinien nach [010]. Höhenschichtlinien im Abstand von $10 \text{ zu } 10 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-2}$. Positive Werte: —, negative Werte: - - - -, Null-Linie: - - - - - -, Konvergenzfaktor: $\exp(-0,8\sin^2\theta/\lambda^2)$.

und Beeinflussung durch Abbrucheffekte des Kupfers. $(F_o - F_c)$ -Synthesen der verallgemeinerten Projektion kontrollieren die Richtigkeit der x und y Parameter.

Zur Berechnung der Strukturfaktoren wurden Streukurven herangezogen, die für die erwünschten Wertigkeitsstufen gegenüber den Angaben der genannten Autoren modifiziert worden sind:

Cu^+ nach Berghuis, Haanappel, Potters, Loopstra, MacGillavry & Veenendaal (1955), S^{2+} nach Viervoll

& Ögrim (1949), O^- nach Berghuis *et al.* (1955). Die F_o wurden jeweils zonenweise an die F_c angeglichen.

F_o , die infolge Extinktion zu niedrige Werte aufwiesen, wurden durch einen von $\sin \theta$ abhängigen, empirisch ermittelten Korrekturfaktor den dazugehörigen F_c angeglichen. Die so verbesserten F_o sind in Tabelle 1 durch E beschriftet.

Für alle Weissenbergdaten wurde eine Gruppe von individuellen, isotropen Temperaturfaktoren verwendet und ein davon nur wenig abweichender Satz für die Daten der Precessionaufnahmen.

B-Werte der individuellen, isotropen Temperaturfaktoren für Dolerophanit:

für $h0l, hll$: Cu 0,55
S 0,60
O(1, 2, 4) 1,10
O(3) 0,80

für $hkh, 0kl, h\bar{k}\bar{h}$: Cu 0,48
S 0,80
O(1, 2, 4) 1,10
O(3) 1,10

Den an Schwefel gebundenen Sauerstoffen wurde derselbe Temperaturfaktor gegeben, der für den isolierten Sauerstoff O(3) wurde unabhängig bestimmt. In den Projektionen parallel [100] und [001] sind die Überlagerungen stärker, Unterschiede zwischen den Temperaturfaktoren der Sauerstoffe in der Sulfatgruppe und dem einzelnen O(3) lassen sich nicht mehr belegen. Den angeführten Temperaturfaktoren soll lediglich Bedeutung als Korrekturwerte zugemessen werden.

Die R -Werte wurden nach der Formel $\Sigma(F_o - F_c)/\Sigma F_o$

Tabelle 2. R -Werte

$h0l$	$h1l$	$hk0$	$0kl$	hkh	$h\bar{k}\bar{h}$
R	$0,08_9$	$0,10_5$	$0,06_1$	$0,07_5$	$0,07_5$
R'	$0,09_9$	$0,12_4$	$0,09_0$	$0,08_3$	$0,08_5$

Für insgesamt 359 beobachtete Reflexe: $R = 0,08_8$

$R' = 0,10_7$

berechnet. R berücksichtigt alle beobachteten Reflexe, einschliesslich jener, deren Extinktion korrigiert wurde, R' zusätzlich noch die nicht beobachteten

Reflexe, für die statt F_o der wahrscheinlichste Wert nach Hamilton (1955) eingesetzt wurde (Tabelle 2).

In Tabelle 3 sind die gefundenen Atomkoordinaten angegeben. Im Laufe der Verfeinerung ergab sich kein Hinweis auf ein Fehlen des Symmetriezentrums, deshalb wird die eingangs angeführte Raumgruppe $C2/m$ für die richtige gehalten.

Die aus den Atomkoordinaten berechneten Abstände und Winkel sind in Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 3. Parameter

Atomart	Punktlage	x	y	z
Cu(1)	4(e)	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Cu(2)	4(i)	m	0,0724	0
S	4(i)	m	0,1019	$\frac{1}{2}$
O(1)	4(i)	m	0,2055	$\frac{1}{2}$
O(2)	4(i)	m	0,2930	0
O(3)	4(i)	m	0,1525	0
O(4)	8(j)	1	0,4940	0,1892
Mittlerer Fehler: Cu: $\pm 0,003 \text{ \AA}$				
S: $\pm 0,007 \text{ \AA}$				
O: $\pm 0,02 \text{ \AA}$				

Tabelle 4. Interatomare Abstände und Valenzwinkel

SO ₄ -Gruppe	
S – O(1)	= 1,47 Å (1 ×)
S – O(2')	= 1,51 (1 ×)
S – O(4')	= 1,47 (2 ×)
O(1) – O(2')	= 2,48 (1 ×)
O(1) – O(4')	= 2,39 (2 ×)
O(2') – O(4)	= 2,42 (2 ×)
O(4) – O(4')	= 2,39 (1 ×)
O(1) – S – O(2')	= 112,8° (1 ×)
O(2') – S – O(4)	= 108,8 (2 ×)
O(1) – S – O(4)	= 108,8 (2 ×)
O(4) – S – O(4')	= 108,9 (1 ×)
Koordinationspolyeder um Cu ^{[4+2](1)}	
Cu(1) – O(3)	= 1,87 Å (2 ×)
Cu(1) – O(4)	= 2,07 (2 ×)
Cu(1) – O(1)	= 2,52 (2 ×)
O(3) – O(4)	= 2,95 (2 ×)
O(3) – O(4')	= 2,62 (2 ×)
O(1) – O(3)	= 3,43 (2 ×)
O(1) – O(4)	= 3,27 (2 ×)
O(1) – O(3')	= 2,81 (2 ×)
O(1) – O(4')	= 3,25 (2 ×)
O(3) – Cu(1) – O(4)	= 96,8° (2 ×)
O(1) – Cu(1) – O(3)	= 101,9 (2 ×)
O(1) – Cu(1) – O(4)	= 90,4 (2 ×)
O(3) – Cu(1) – O(4')	= 83,2 (2 ×)
O(1') – Cu(1) – O(3)	= 78,1 (2 ×)
O(1) – Cu(1) – O(4')	= 89,6 (2 ×)
Koordinationspolyeder um Cu ^{[5](2)}	
Cu(2) – O(2)	= 1,87 Å (1 ×)
Cu(2) – O(3)	= 2,01 (1 ×)
Cu(2) – O(3')	= 1,91 (1 ×)
Cu(2) – O(4)	= 2,14 (2 ×)
O(3) – O(4')	= 3,42 (2 ×)
O(4) – O(4')	= 3,93 (1 ×)
O(2) – O(3)	= 2,80 (1 ×)
O(2) – O(4')	= 3,07 (2 ×)
O(2) – O(3)	= 2,70 (1 ×)
O(2) – O(4')	= 2,62 (2 ×)
O(3) – Cu(2) – O(4')	= 110,9° (2 ×)
O(4') – Cu(2) – O(4)	= 132,6 (1 ×)
O(2) – Cu(2) – O(3)	= 92,5 (1 ×)
O(2) – Cu(2) – O(4')	= 99,8 (2 ×)
O(3') – Cu(2) – O(3)	= 86,9 (1 ×)
O(3') – Cu(2) – O(4')	= 80,4 (2 ×)

Diskussion der Struktur

Im Dolerophanit treten zwei Typen von Koordinationspolyedern um das Cu auf.

1. Cu in [4+2]-Koordination: Vier Sauerstoffe liegen planar um das Cu(1), das in der Struktur ein Symmetriezentrum besetzt. Die Abstände Cu–O sind 1,87 und 2,07 Å lang. Durch diese unterschiedlichen Bindungslängen tritt im Dolerophanit eine Verzerrung der quadratischen zu einer schwach rechteckigen Sauerstoffkoordination um das Cu(1) ein, und der Winkel O(3)–Cu(1)–O(4) misst 96,8°. Diese Koordination wird durch zwei weitere Sauerstoffe im Abstand von 2,52 Å zu den aus vielen anderen Cu-Strukturen (vgl. Wells, 1950; Orgel & Dunitz, 1957; Zemann, 1961) bekannten [4+2]-Koordination in Form eines 'verzerrten Oktaeders' ergänzt. Die Entfernung von 2,52 Å liegt durchaus im Bereich der dafür bekannten Werte.

2. Cu in [5]-Koordination: Cu(2) liegt auf einer Symmetrieebene, ebenso drei Sauerstoffe in Abständen von 1,87, 2,01 und 1,91 Å vom Cu(2). Zwei weitere Sauerstoffe liegen zu beiden Seiten der Spiegelebene auf der allgemeinen Punktlage 8j; diese zwei Atome sind 2,14 Å vom Cu(2) entfernt. Dieser Koordinations-typus lässt sich als trigonale Dipyramide beschreiben, in der das zentrale Cu gegen die eine Spitze hin verschoben ist, so dass die Winkel obere Pyramiden-spitze–Zentralatom–O des Dreiecks über 90° betragen (O(2)–Cu(2)–O(3) = 92,5° und O(2)–Cu(2)–O(4) = 99,8°). Die Hauptachse der trigonalen Dipyramide wird von den Atomen O(2)–Cu(2)–O(3') gebildet, wobei diese einen Winkel von 179,4° einschliessen.

Die SO₄-Gruppe entspricht in ihren Abmessungen den bisher bekannten Angaben. Der mittlere S–O Abstand beträgt 1,48 Å, auch der Mittelwert der Winkel (O–S–O = 109,8°) fügt sich den in der Literatur genannten Werten ein.

Der kleinste Abstand zwischen Sauerstoffen (O(1)–O(4) = 2,39 Å) gehört einer Sulfatgruppe an, der kleinste Abstand zwischen Sauerstoffen in Koordinationspolyedern um Cu beträgt 2,70 Å zwischen O(3) und O(3') und ist gleichzeitig die gemeinsame Kante zwischen zwei CuO₅-Polyedern. Die Zentralatome dieser beiden Polyeder sind 2,84 Å voneinander entfernt.

Der Sauerstoff O(3) gehört beiden [5]-Koordinaten an, ist aber ausserdem noch durch zwei kurze Bindungen an Cu(1)^[4+2] gebunden und nimmt an der

planaren [4]-Koordination teil. So entsteht um den einzigen nicht zur SO_4 -Gruppe gehörenden Sauerstoff eine [4]-Koordination von Cu in Form eines stark verzerrten Tetraeders mit Winkeln von 92° bis 117° .

Dolerophanitkristalle sind nach der Y-Achse gestreckt. In dieser Richtung verlaufen unendliche Ketten von Cu(1)-Atomen in [4+2]-Koordination. Die gemeinsame Kante zwischen zwei benachbarten Oktaedern liegt auf der Symmetrieebene und ist die Verbindungsline Oktaederspitze zu einem Sauerstoff der [4]-Koordination. Diese Ketten von Oktaedern sind sowohl durch die SO_4 -Tetraeder als auch durch die zuerst beschriebenen paarweise verbundenen CuO_5 -Gruppen verknüpft.

Von den Sauerstoffen der SO_4 -Gruppe ist O(1) nur mit zwei langen Abständen von $2,52 \text{ \AA}$ an Cu^{4+2} gebunden, von den beiden O(4) besitzt jeder eine $2,07 \text{ \AA}$ lange Bindung zu $\text{Cu}(1)^{4+2}$ und eine $2,14 \text{ \AA}$ lange zu $\text{Cu}(2)^{[5]}$. O(2) ist von $\text{Cu}(2)^{[5]}$ $1,87 \text{ \AA}$ entfernt.

Obwohl sich in der Struktur des Dolerophanits um die Punktlage $e(0, 0, \frac{1}{2})$ genügend Platz für eine Kationenbesetzung befindet, geben die Fourierprojektionen keinerlei Hinweis dafür. Die Entferungen von (e) zu den nächstliegenden Atomen sind relativ gross: Sechs Sauerstoffe ordnen sich fast oktaedrisch um diese Punktlage (e) an: (e)-O(4)= $2,3 \text{ \AA}$ (4×) und (e)-O(1')= $2,4 \text{ \AA}$ (2×). Hinzu kommen noch zwei längere Abstände: (e)-O(2)= $2,9 \text{ \AA}$ (2×). Der Abstand zum nächstliegenden Cu: (e)-Cu(2) $^{[5]}$ = $2,6 \text{ \AA}$ (2×).

[5]-koordiniertes Kupfer ist recht selten: Es ist aus der Struktur des Olivenits, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{AsO}_4$ und Libethenits $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ (Heritsch, 1938, 1940) bekannt. Wie im Dolerophanit tritt in beiden Mineralen neben der [5]-Koordination noch die [4+2]-Koordination auf. Gegenüber Dolerophanit bestehen aber grosse Unterschiede in der gegenseitigen Verknüpfung dieser Grundbausteine.

Das Jodo-bis-2,2'dipyridyl-Kupfer(II)-Ion zeigt nach Barclay & Kennard (1961) eine trigonal-dipyramidal Koordination von 4N im Abstand von $2,02 \text{ \AA}$ und einem Jod (in $2,71 \text{ \AA}$) um das Kupfer.

[5]-Koordinationen von Sauerstoffen um ein Zentralatom sind schon einige bekannt, davon lassen sich die Strukturen des Adamin $\text{Zn}_2(\text{OH})\text{AsO}_4$ (Kokkoros, 1937), Olivenit $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{AsO}_4$, Libethenit $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ (Heritsch, 1938, 1940; Walitzi in Bearbeitung) infolge des Fehlens genauerer Verfeinerungen noch nicht zum Vergleich heranziehen, entsprechen aber in ihrem grundlegenden Bauprinzip dem Andalusit.

Durch die Verfeinerung der Andalusitstruktur Al_2OSiO_4 (Burnham & Buerger, 1961) steht ein gutes Vergleichsbeispiel für eine [5]-Koordination bereit. Im Andalusit, wie auch im Dolerophanit, treten [5]-Koordinationen auf, die über eine gemeinsame Kante, die in einer Symmetrieebene liegt durch eine zweizählige Achse verbunden sind. Diese gemeinsame Kante ist im Andalusit extrem kurz. Der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand beträgt $2,247 \text{ \AA}$ gegenüber $2,70 \text{ \AA}$

im Dolerophanit. Als Folge dieses kurzen Abstandes rücken im Andalusit die Al weiter auseinander ($\text{Al}-\text{Al}=2,97$) während im Dolerophanit die beiden Cu(2) $^{[5]}$ nur $2,84 \text{ \AA}$ voneinander entfernt sind. Der auffallendste Unterschied zwischen den beiden [5]-Koordinationen besteht darin, dass beim Andalusit die 'dreizählige' Achse nicht gestreckt ist, sondern unter einem Winkel von 162° geknickt ist. (Dolerophanit: Winkel O(2)-Cu(2)-O(3)= $179,4^\circ$). Dadurch werden die Winkelverhältnisse gegenüber Dolerophanit stark verändert, denn gleichzeitig werden auch die zu beiden Seiten der Symmetrieebene liegenden Sauerstoffe stark verschoben.

Alle notwendigen Berechnungen wurden auf einer IBM 650 Rechenanlage durchgeführt nach Programmen von Shiono, Ahmed, Templeton und Baur.

Herrn Prof. Dr. J. Zemann danke ich für die Anregung und Anleitung zu dieser Arbeit, sowie für die Möglichkeit, die ihm von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellten Geräte benutzen zu können. Den Herren Dr. H. G. Bachmann und Dr. W. H. Baur danke ich für Diskussionen und Einführung in die Benutzung der Rechenanlage. Direktor Dr. A. Schiener stellte freundlicherweise das Untersuchungsmaterial aus dem Naturhistorischen Museum Wien zur Verfügung.

Mein besonderer Dank gilt der Alexander von Humboldt-Stiftung, welche die Arbeit durch ein Forschungsstipendium ermöglicht hat.

Literatur

- BARCLAY, G. A. & KENNARD, C. H. L. (1961). *Nature, Lond.* **192**, 425.
 BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
 BURNHAM, C. W. & BUERGER, M. J. (1961). *Z. Kristallogr.* **115**, 269.
 DANA. *System of Mineralogy* (1951). 7th ed., vol. 2, p. 551. New York-London: Wiley.
 HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.
 HERITSCH, H. (1938). *Z. Kristallogr.* **99**, 466.
 HERITSCH, H. (1940). *Z. Kristallogr.* **101**, 1.
 KOKKOROS, P. (1937). *Z. Kristallogr.* **96**, 417.
 MROSE, M. E. (1961). *Amer. Min.* **46**, 146.
 ORGEL, L. E. & DUNITZ, J. D. (1957). *Nature, Lond.* **179**, 462.
 RICHMOND, W. E. & WOLFE, C. W. (1940). *Amer. Min.* **25**, 606.
 SCACCHI, A. (1873). *Atti Accad. Sci. Fis. Mat. Napoli*, 5, No. 3, 22.
 STRANDMARK, J. E. (1902). *Z. Kristallogr.* **36**, 456.
 VIERVOLL, H. & ÖGRIM, O. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 277.
 WELLS, A. F. (1950). *Structural Inorganic Chemistry*, 2nd ed. Oxford: Clarendon Press.
 ZAMBONINI, F. (1936). *Atti Accad. Sci. Fis. Mat. Napoli*, Suppl. **20**, Ser. 2a, 161.
 ZEMANN, J. (1961). *Fortschr. Min.* **39**, 59.