

Die Struktur des Stranskiits $\text{Zn}_2\text{Cu}(\text{AsO}_4)_2$ *

Von K. PLIETH und G. SÄNGER

Lehrstuhl für Kristallographie, Freie Universität Berlin

Herrn Prof. Dr. phil., Dr. rer. nat. h.c., Dr. rer. nat. h.c., Dr. techn. h.c., Dr. Ing. E.h.
I. N. Stranski zum 70. Geburtstag

(Eingegangen am 10. August 1966)

Abstract

Single crystals of Stranskiit $\text{Zn}_2\text{Cu}(\text{AsO}_4)_2$ were investigated by x-ray methods. The compound crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$. There is one formula unit in the unit cell of the dimensions $a_1 = 5.09_4 \text{ \AA}$, $a_2 = 6.75_2 \text{ \AA}$, $a_3 = 5.30_4 \text{ \AA}$, $\alpha_1 = 111.0^\circ$, $\alpha_2 = 112.5^\circ$, $\alpha_3 = 86.0^\circ$.

The crystal structure has been determined from two-dimensional x-ray data ([100] and [001]) and the interatomic distances and coordination numbers have been established. Connections between structure and macroscopic properties (cleavability) are discussed.

Auszug

Einkristalle des Stranskiits $\text{Zn}_2\text{Cu}(\text{AsO}_4)_2$ wurden unter Anwendung röntgenographischer Methoden untersucht. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten $a_1 = 5,09_4 \text{ \AA}$, $a_2 = 6,75_2 \text{ \AA}$, $a_3 = 5,30_4 \text{ \AA}$, $\alpha_1 = 111,0^\circ$, $\alpha_2 = 112,5^\circ$, $\alpha_3 = 86,0^\circ$.

Die Elementarzelle enthält eine Formeleinheit. Aus zweidimensionalen Patterson- und Fouriersynthesen in Richtung [001] und [100] werden die Koordinaten aller Atome der Elementarzelle erhalten. Es werden Atomabstände und Koordinationsverhältnisse untersucht. Bei der Beschreibung des Gitteraufbaus wird versucht, makroskopische Eigenschaften (Spaltbarkeit) mit der Struktur in Beziehung zu bringen.

Einleitung

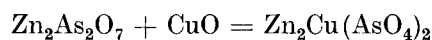
Der von STRUNZ (1960) in 1000 m Tiefe der Tsumeb-Mine in SW-Afrika entdeckte Stranskiit hat vereinfacht die Zusammensetzung $\text{Zn}_2\text{Cu}(\text{AsO}_4)_2$. Er kristallisiert triklin mit einem Zelleninhalt von einer Formeleinheit. Da eingehende Strukturuntersuchungen von Verbin-

* Auszug aus der Dissertation (G. S.), Technische Universität Berlin, 1965.

dungen dieses gemischten Typs von Arsenaten nicht vorliegen, schien es uns von Interesse zu sein, die Aufklärung der Struktur des Stranskiits als einem Glied dieser Verbindungsreihe zu betreiben.

Experimentelles

Die synthetische Darstellung von Stranskiit gelang durch Erhitzen eines stöchiometrischen Gemisches von Zinkpyroarsenat und Kupferoxid:



Bei Temperaturen von 850–900 °C lag nach ca. 20 Stunden ein hellblaues Pulver vor, dessen Debye-Scherrer-Diagramm mit dem von natürlichem Stranskiit identisch war. Durch längeres Tempern der Verbindung bei 920 °C wurden nach ca. 4 Wochen größere Einkristalle in Form von verfilzten Nadeln und Tafeln erhalten. Auch hier zeigten Pulveraufnahmen der synthetischen und der natürlichen Kristalle völlige Übereinstimmung.

Zur Erfassung der Absorptionskorrekturen an den Reflex-Intensitäten wurden kugelförmige Einkristalle benutzt. Die Herstellung der Kugelkristalle erfolgte nach dem Verfahren von BOND (1951). Für die röntgenographische Justierung der Kugeln bewährte sich die Methode nach DRAGSDORF (1953).

Röntgenographischer Teil

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurde monochromatische Kupferstrahlung verwendet. Nadelförmige Kristalle von Stranskiit wurden durch Orientierung an ihren Spaltflächen optisch vorjustiert und Drehkristallaufnahmen um die Achsen [100], [010] und [001] angefertigt. Aus Weissenberg-Schwenkaufnahmen um die makroskopischen Spaltflächen ergab sich, daß die gewählten Achsen im Habitus der Kristalle ihren Ausdruck fanden. Aus Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen folgten die Abmessungen der Elementarzelle:

$$\begin{array}{ll} a_1 = 5,09_4 \text{ \AA} & \alpha_1 = 111,0^\circ \\ a_2 = 6,75_2 \text{ \AA} & \alpha_2 = 112,5^\circ \\ a_3 = 5,30_4 \text{ \AA} & \alpha_3 = 86,0^\circ. \end{array}$$

Aus der pyknometrisch bestimmten Dichte des Stranskiits $d_{\text{exp}} = 4,87 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ wurde für den Inhalt der Elementarzelle $Z = 1$ erhalten. Die röntgenographische Dichte wurde damit zu $d_{\text{röntg}} = 5,03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

bestimmt. Der lineare Absorptionskoeffizient der Verbindung konnte mit $\mu = 247,8 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt werden.

Als mögliche Raumgruppen standen $P1$ und $P\bar{1}$ zur Diskussion. Die Festlegung der Raumgruppe mußte aber bis zur Ermittlung der Anordnung der Atome in der Zelle zurückgestellt werden. Als Arbeitshypothese wurde zunächst die Raumgruppe $P\bar{1}$ angenommen.

Intensitäten

Von kugelförmig geschliffenen Einkristallen mit Durchmessern in der Größenordnung von 10^{-1} mm wurden integrierte Weissenberg-Aufnahmen um $[001]$ und $[100]$ angefertigt. Die Schwärzungen der Reflexe wurden mit einem Doppelstrahl-Photometer nach JOYCE ausgemessen. Über eine mit Hilfe eines Stufenkeils aufgestellte Schwärzungskurve konnten die Intensitäten der Reflexe ermittelt werden. Um für alle Reflexe im linearen Bereich der Kurve zu bleiben, wurden von jeder Zone drei Filme nach dem Mehrfachfilmverfahren belichtet. Die Intensitäten wurden mit dem Polarisations- und Lorentzfaktor und bezüglich der Absorption korrigiert. Die Absorptionskorrektur erfolgte mit Hilfe tabellierter Werte in Abhängigkeit von $\mu \cdot R$ und ϑ . Für die Richtung $[001]$ betrug $\mu \cdot R = 1,04$, für die Richtung $[100]$ war der Wert $\mu \cdot R = 1,24$.

Strukturbestimmung

Mit den Intensitäten der $(hk0)$ -Serie wurde eine Pattersonsynthese in Richtung $[001]$ berechnet. Es wurde auf die zu dieser Richtung senkrecht stehende Fläche mit den Abmessungen $a'_1 = 6,30 \text{ \AA}$, $a'_2 = 4,73 \text{ \AA}$, $\alpha'_3 = 94,5^\circ$ projiziert (Fig. 1).

Die Deutung erfolgte unter Annahme der Raumgruppe $P\bar{1}$ nur für die fünf schweren Metallatome. Als wesentlicher Gesichtspunkt diente dabei die Vorstellung, daß je zwei Zink- bzw. Arsenatome über das Kupferatom als Symmetriezentrum gegenseitig verknüpft sein mußten. Im Pattersondiagramm waren demzufolge zwei verschiedene Vektoren zu erwarten, denen jeweils noch ein Vektor gleicher Richtung, aber des halben Betrages, zugeordnet sein mußte. Für die relativen Höhen der einander zugehörigen Maxima bestand gleichzeitig die zusätzliche Forderung, daß sie sich etwa wie 1:2 zu verhalten hatten, da der betreffende Abstand zwischen zwei Zink- bzw. Arsenatomen nur einmal, der Abstand zwischen den Zink- bzw. Arsenatomen und dem Kupferatom aber zweifach in Erscheinung treten mußte. Diese Verhältnisse konnten tatsächlich beobachtet werden, wobei zunächst noch

nicht zwischen den Zink- und Arsenatomen unterschieden werden konnte. Den relativen Höhen der Maxima in der Pattersonprojektion durfte in diesem Zusammenhang nicht zuviel Gewicht beigemessen werden, da eine Berücksichtigung der Überlagerung der Maxima durch

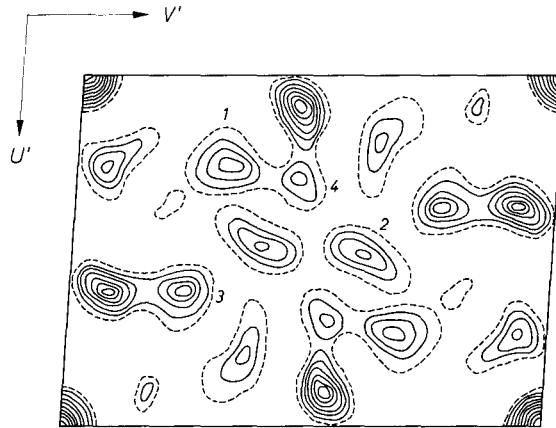


Fig. 1. Patterson-Projektion in Richtung [001]

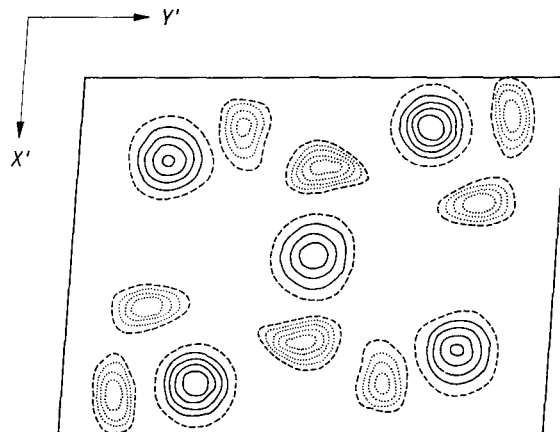


Fig. 2. Fourier-Projektion in Richtung [001]

die zahlreichen Metallatom-Sauerstoffatom-Abstände nicht möglich war. Es konnte deshalb zunächst nur folgender allgemeiner Koordinatensatz erhalten werden:

	Cu	A	B
I. x	0,500	0,242	0,863
y	0,500	0,190	0,273.

Mit ihm waren zwei Modelle, die durch Vertauschen der A - und B -Atome entstanden, vereinbar. Die Zuverlässigkeitswerte, die nach der Berechnung der ersten Temperaturfaktoren erhalten wurden, unterschieden sich für die beiden Modelle nur wenig ($R = 0,30$ bzw. $0,36$).

Die in Fig. 2 wiedergegebene Fouriersynthese erlaubte aus der Höhe der Maxima, aus der tetraedrischen Anordnung der Sauerstoffatome um das für das Arsenatom in Betracht kommende Maximum und unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus der Projektion in Richtung $[100]$ eine Entscheidung zugunsten des Falles Zn in A zu

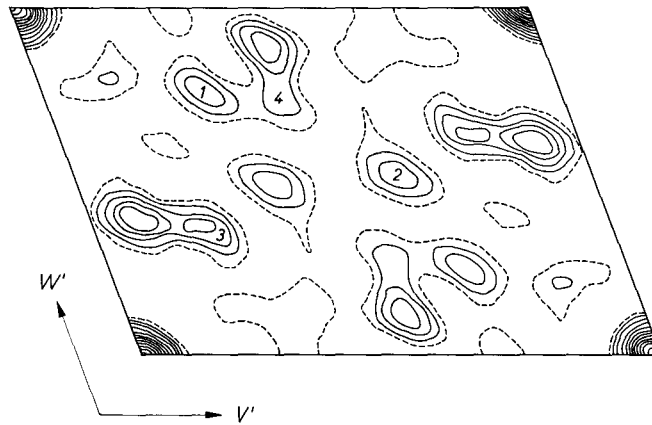


Fig. 3. Patterson-Projektion in Richtung $[100]$

treffen, der nach der Pattersonsynthese bereits einen günstigeren Zuverlässigkeitswert aufwies. Die nach dieser Fouriersynthese durchgeführte Rückrechnung der Strukturfaktoren unter Berücksichtigung eines neuen Temperaturfaktors lieferte einen R -Wert von $0,14$. Die Rückrechnung für das zweite Modell, die zur Sicherheit ausgeführt wurde, ergab den R -Wert $= 0,27$.

Der endgültige Koordinatensatz wurde aus einer weiteren Fouriersynthese nach Anbringung der Abbruchkorrektur nach BOOTH erhalten. Der an den Reflexen 020 , $1\bar{4}0$, 120 , $2\bar{2}0$, 210 , 300 und 310 zu beobachtende Einfluß der sekundären Extinktion wurde mittels der Beziehung $I_{\text{ber}} = I_{\text{beob}} \cdot \left(1 + \frac{g}{\mu} I_{\text{ber}}\right)$ mit $\frac{g}{\mu} = 3,9 \cdot 10^{-3}$ korrigiert. Nach dieser Korrektur konnte der Zuverlässigkeitsindex zu $R = 0,11$ bestimmt werden.

In ähnlicher Weise wurde die Ermittlung der noch fehlenden z -Parameter aus der Projektionsrichtung $[100]$ vorgenommen. Die Pattersonsynthese ist in Fig. 3 wiedergegeben. Ihre Deutung war mit den bereits bekannten y -Parametern leichter möglich. Die Fourierprojektion in Fig. 4 ist mit den Vorzeichen der Struktur Faktoren

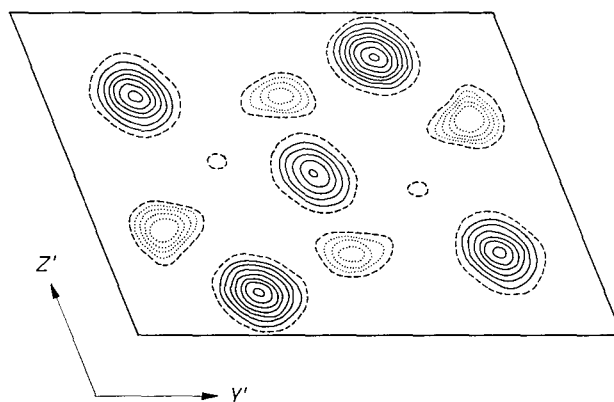


Fig. 4. Fourier-Projektion in Richtung $[100]$

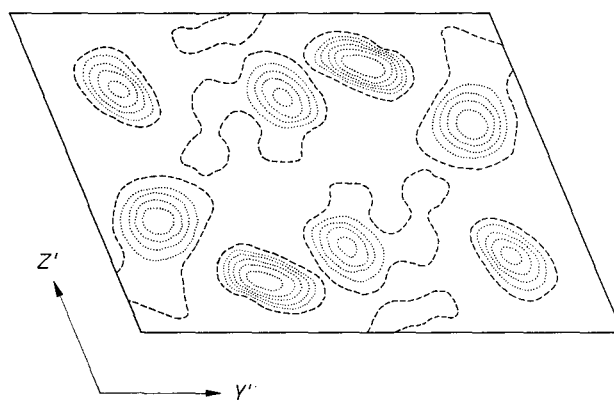


Fig. 5. Differenz-Synthese in Richtung $[100]$

berechnet worden, wie sie sich unter Berücksichtigung nur der schweren Atome ergeben. Von den vier Sauerstoffatomen sind nur zwei zu entdecken. Die Maxima der beiden anderen müssen mit denen der Metallatome zusammenfallen. Zu ihrer Bestimmung wurde eine Differenzsynthese gerechnet, die nur die Maxima der Sauerstoffatome wiedergeben sollte. Sie ist in Fig. 5 dargestellt. Der Vergleich mit Fig. 4 läßt erkennen, wie einige Maxima in der normalen Projektion

zusammenfallen müssen. Zur genaueren Bestimmung der Parameter wurde eine Differentialsynthese berechnet. Außerdem wurde noch bei den Reflexen $0\bar{2}1$, $0\bar{4}1$, $0\bar{1}3$ und $0\bar{3}4$ eine Korrektur für die sekundäre Extinktion mit dem Wert $\frac{g}{\mu} = 3,7 \cdot 10^{-3}$ angebracht. Der Zuverlässigkeitsindex für diese Projektion beträgt dann $R = 0,12$. Die Temperaturfaktoren B sind in beiden Richtungen $B = 1,6$. Der endgültige Koordinatensatz (PLIETH und SÄNGER, 1965) lautet:

	Cu	Zn	As	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄
x	0,500	0,233 ₂	0,860 ₇	0,180	0,892	0,650	0,748
II. y	0,500	0,185 ₅	0,278 ₅	0,342	0,116	0,163	0,527
z	0,500	0,742 ₀	0,136 ₀	0,123	0,339	0,755	0,283
$\sigma(x, y, z)$	—	0,0062	0,0046	0,038	0,040	0,042	0,047 Å.

In ihm sind die y -Koordinaten die Mittelwerte aus den beiden Projektionen. Die Standardabweichungen, die in der letzten Zeile stehen

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden

Projektion in Richtung [001]											
hkl	F _o	F _{cT}	hkl	F _o	F _{cT}	hkl	F _o	F _{cT}	hkl	F _o	F _{cT}
010	16,3	-20,2	110	19,1	+17,7	210	8,7	+5,6	310	84,3	+81,6
020	53,1	-57,5	120	73,3	-69,5	220	26,5	+30,9	320	40,4	+35,4
030	43,0	-49,5	130	18,6	+15,8	230	14,1	-11,9	330	20,4	-15,4
040	33,6	+33,6	140	39,3	+40,3	240	30,4	+32,9	340	36,2	-36,0
050	22,5	-19,2	150	20,6	+15,2	250	—	-2,9	350	16,1	+17,7
060	20,6	+22,0	160	48,8	-41,1	260	33,8	-27,1	360	6,2	-0,1
070	8,2	+5,4	170	5,8	-6,4	270	17,2	-19,3	360	17,1	+14,4
170	43,1	+41,8	270	16,1	+9,6	370	6,5	-13,5	450	30,1	+31,4
160	13,2	+13,3	260	15,6	+17,8	360	—	+0,5	440	5,9	+11,3
150	28,8	-26,8	250	54,1	-51,4	350	21,0	+25,5	430	41,4	-46,9
140	43,4	-51,2	240	23,2	-21,0	340	16,0	-11,3	420	18,4	+15,0
130	47,1	+50,7	230	40,5	+41,1	330	18,4	+15,9	410	17,6	-13,0
120	34,3	-35,4	220	65,5	+64,3	320	5,6	+0,6	400	—	+4,3
110	23,2	+24,4	210	51,5	-53,1	310	38,6	-34,1	410	—	-0,3
100	25,6	+25,9	200	39,9	-48,3	300	68,1	-63,0	420	36,9	+32,5

Projektion in Richtung [100]											
hkl	F _o	F _{cT}	hkl	F _o	F _{cT}	hkl	F _o	F _{cT}	hkl	F _o	F _{cT}
010	17,2	-20,2	001	10,5	+9,8	012	17,1	+16,2	003	38,7	-36,0
020	52,5	-57,1	011	9,2	+13,9	002	49,5	-51,5	013	28,5	-29,0
030	48,0	-48,9	021	6,9	-5,7	012	71,5	-77,5	023	2,7	-0,4
040	35,5	+32,7	031	49,3	+46,3	022	62,9	+60,7	033	6,8	+6,7
050	21,9	-18,3	041	47,2	-47,3	032	53,1	+46,6	043	12,9	-8,7
060	18,8	+20,6	051	26,7	-18,8	042	9,7	-5,4	053	21,1	+22,7
070	8,4	+5,0	061	11,3	+9,3	052	34,3	-28,7	074	29,3	-26,2
081	4,9	+2,6	071	36,4	+33,4	062	5,3	+5,9	064	29,5	+34,3
071	5,3	-7,3	082	29,0	+31,7	073	—	+1,7	054	22,1	+22,5
061	49,6	-46,2	072	6,9	-6,7	053	4,8	-1,0	044	6,9	-2,6
051	23,3	+21,0	062	26,1	-27,0	053	24,1	+23,3	034	42,4	-48,5
041	78,7	+70,7	052	5,5	-14,6	043	55,2	-55,7	024	31,2	+27,3
031	33,1	+36,7	042	34,8	+38,6	033	41,3	-38,4	014	11,6	-7,6
021	106,2	-115,9	032	15,7	-8,9	023	36,4	+34,0	004	2,3	+7,9
011	13,6	+6,2	022	14,3	+19,7	013	101,9	+90,5	014	12,1	+10,2
									026	13,2	+17,1

und bei den Bindungslängen und -winkeln in Klammern angegeben werden, sind nach der Methode von CRUICKSHANK (1949, 1953) berechnet worden.

Beschreibung der Struktur

Die Struktur läßt sich in der Raumgruppe $P\bar{1}$ ohne Widersprüche beschreiben. Eine räumliche Ansicht der Elementarzelle ist in Fig. 6 wiedergegeben. Die beiden Arsenattetraeder sind besonders eingezeichnet worden. Das Arsenatom ist erwartungsgemäß von vier Sauerstoffatomen in Form eines leicht verzerrten Tetraeders umgeben. Die Bindungslängen Zentralatom—Sauerstoffatom betragen:

$$\begin{aligned} \text{As—O}_1 &= 1,75 \text{ \AA} \quad (0,04) \\ \text{As—O}_2 &= 1,75 \text{ \AA} \quad (0,04) \\ \text{As—O}_3 &= 1,78 \text{ \AA} \quad (0,04) \\ \text{As—O}_4 &= 1,74 \text{ \AA} \quad (0,05). \end{aligned}$$

Die Werte stimmen recht gut mit den theoretisch zu erwartenden von 1,75 Å überein.

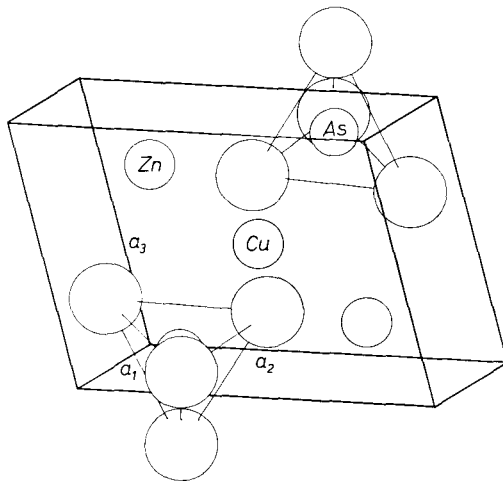


Fig. 6. Aufbau einer Elementarzelle

Die sechs Tetraederwinkel weisen folgende Werte auf:

$$\begin{aligned} \text{O}_1\text{—As—O}_2 &= 114,4^\circ \quad (1,8) & \text{O}_2\text{—As—O}_3 &= 115,0^\circ \quad (1,8) \\ \text{O}_1\text{—As—O}_3 &= 100,0^\circ \quad (1,8) & \text{O}_2\text{—As—O}_4 &= 112,8^\circ \quad (2,0) \\ \text{O}_1\text{—As—O}_4 &= 103,0^\circ \quad (2,0) & \text{O}_3\text{—As—O}_4 &= 109,8^\circ \quad (2,0). \end{aligned}$$

Die Verzerrung des Tetraeders ist darauf zurückzuführen, daß sich die Sauerstoffatome O_1 , O_2 und O_4 jeweils in unmittelbarer Nachbarschaft von zwei Kationen befinden. Der Abstand zu den Kationen entspricht dem aus der Summe der Ionenradien. Eine Ausnahme hiervon bildet das Sauerstoffatom O_3 , das nur ein Zinkkation als Nachbarn hat. Aber auch hier stimmt der Abstand mit der Summe der Ionenradien gut überein.

Das Kupferatom ist ebenfalls von vier Sauerstoffatomen umgeben. Als Koordinationsgebilde tritt hier ein ebenes Viereck (fast ein Quadrat) auf, in dessen Mitte sich das Kupferatom befindet. Für die Abstände Zentralatom—Sauerstoffatom ergibt sich

$$\begin{aligned}\text{Cu—O}_1 &= \text{Cu—O}'_1 = 2,01 \text{ \AA} (0,04) \\ \text{Cu—O}_4 &= \text{Cu—O}'_4 = 2,07 \text{ \AA} (0,05).\end{aligned}$$

Auch hier ist der Koordinationskörper nicht völlig regelmäßig ausgebildet. Die Seiten mit den Längen $\text{O}_1\text{—O}_4 = 2,93 \text{ \AA} (0,06)$ und $\text{O}_1\text{—O}'_4 = 2,83 \text{ \AA} (0,06)$ schließen einen Winkel von $91,6^\circ$ ein.

Für ein Zinkatom existieren fünf Sauerstoffatome als nächste Nachbarn mit den einander fast gleichen Abständen:

$$\begin{aligned}\text{Zn—O}_1 &= 2,03 \text{ \AA} (0,04) & \text{Zn—O}'_2 &= 2,02 \text{ \AA} (0,04) \\ \text{Zn—O}_2 &= 2,09 \text{ \AA} (0,04) & \text{Zn—O}'_4 &= 2,00 \text{ \AA} (0,05) \\ \text{Zn—O}_3 &= 2,10 \text{ \AA} (0,04).\end{aligned}$$

Das Koordinationspolyeder ist hier eine leicht verzerrte trigonale Bipyramide. Das Zinkatom befindet sich im Zentrum der dreiseitigen Grundfläche, die von den Sauerstoffatomen O_1 , O_2 und O_3 gebildet wird. An den Pyramidenspitzen befinden sich die Sauerstoffatome O'_2 und O'_4 . Zwei solcher Bipyramiden sind jeweils durch die gemeinsame Kante $\text{O}_2\text{—O}'_2$ miteinander zu einem Doppelkomplex verbunden. Auffällig ist die flächenhafte Vernetzung von Zink- und Arsenatomen über Sauerstoffatome. Parallel zu (100) werden leicht gewellte Doppelschichten gebildet, in denen sich Zink- und Arsenatome abwechselnd gegenüberstehen. Zwischen diese Schichten sind die Kupferatome eingelagert. Dieser Aufbau würde die von STRUNZ (1960) bestimmte „gute“ Spaltbarkeit nach (100) erklären. Auch die noch bessere Spaltbarkeit nach (010), die von STRUNZ (1960) als „vollkommen“ angegeben wird, läßt sich aus den vorliegenden Bindungsverhältnissen deuten. Fig. 7 zeigt die Bindungsverhältnisse für diese Richtung. Der einzige Zusammenhalt erfolgt hier über die

Zinkatome Zn und Zn', deren nächste Nachbarn die Sauerstoffatome O und O' sind. Diese Abstände sind untereinander fast gleich, nämlich:

$$\begin{aligned} \text{Zn}-\text{O}_2 &= \text{Zn}'-\text{O}'_2 = 2,09 \text{ \AA} (0,04) \text{ und} \\ \text{Zn}-\text{O}'_2 &= \text{Zn}'-\text{O}_2 = 2,02 \text{ \AA} (0,04). \end{aligned}$$

Bei der Spaltung werden diese Bindungsanteile zerrissen, bzw. man kann sich ein „Umklappen“ vorstellen (ausgezogene Pfeile), so daß sogar eine mehr oder weniger vollständige Absättigung an den entstandenen neuen Flächen erreicht wird.

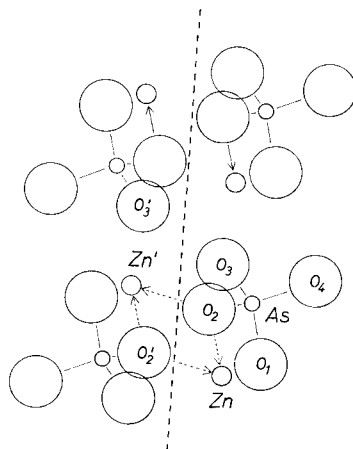


Fig. 7. Bindungen an der Spaltfläche (010); ---- Spur von (010)

Begünstigt wird die Spaltung in dieser Richtung durch die enge Nachbarschaft der Sauerstoffatome O_2 und O'_2 sowie O_3 und O'_3 . Die Abstände $\text{O}_2-\text{O}'_2 = 2,84 \text{ \AA} (0,06)$ und $\text{O}_3-\text{O}'_3 = 2,67 \text{ \AA} (0,06)$ sind so gering, daß sich die Sauerstoffatome fast berühren.

Literatur

- W. L. BOND (1951), Making small spheres. *Rev. Sci. Instr.* **22**, 344–345.
 D. W. J. CRUICKSHANK (1949), The accuracy of electron-density maps in x-ray analysis with special reference to dibenzyl. *Acta Crystallogr.* **2**, 62–82.
 D. W. J. CRUICKSHANK and A. P. ROBERTSON (1953), The comparison of theoretical and experimental determinations of molecular structures, with applications to naphthalene and anthracen. *Acta Crystallogr.* **6**, 698–705.
 R. D. DRAGSDORF (1953), Crystal alignment on the Weissenberg goniometer. *Acta Crystallogr.* **6**, 220.
 K. PLIETH und G. SÄNGER (1965), Zur Kristallstruktur des Stranskiits. *Naturw.* **52**, 206.
 H. STRUNZ (1960), Stranskiit, ein neues Mineral. *Naturw.* **47**, 376.