

Die Kristallstruktur von Prosperit, $\text{Ca}_2\text{Zn}_4[\text{H}_2\text{O} | (\text{AsO}_4)_4]$

Paul Keller, Heinz Riffel und Heinz Hess

Institut für Mineralogie und Kristallchemie
und Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80, Bundesrepublik Deutschland

Eingegangen am 20. 11. 1980

$\text{Ca}_2\text{Zn}_4[\text{H}_2\text{O} | (\text{AsO}_4)_4]$, *crystal structure*

Abstract. The crystal structure of the new mineral prosperite, $\text{Ca}_2\text{Zn}_4[\text{H}_2\text{O} | (\text{AsO}_4)_4]$ was determined by X-ray diffraction. Prosperite crystallizes monoclinic, space group $C2/c$, with $a = 1923.8(2)$, $b = 773.1(1)$, $c = 976.5(1)$ pm, $\beta = 104.47(1)^\circ$ and $Z = 4$. The structure was solved by direct methods and refined to $R = 0.034$ for 1528 observed independent reflections. Ca has the coordination number (cn) 9, Zn cn 5 with two kinds. The cation coordination polyhedra built up a rather complicated framework by connecting faces, edges and vertices. This framework is supported by AsO_4 tetrahedra and hydrogen bonds.

Einleitung

Prosperit (Gait, Sturman und Dunn, 1979) ist eines von mehreren neuen sekundären Zinkarsenaten, welche in jüngster Zeit aus der zweiten Oxidationszone der Pb-Cu-Zn-Lagerstätte Tsumeb, Namibia, beschrieben wurden. Die weiteren neuen Zinkarsenate sind Koritnigit, $\text{Zn}[\text{H}_2\text{O} | \text{HOAsO}_3]$ (Keller, Hess, Süsse, Schnorrer und Dunn, 1979; Keller, Hess und Riffel, 1980), Warikahnit, $\text{Zn}_3[(\text{H}_2\text{O})_2 | (\text{AsO}_4)_2]$ (Keller, Hess und Dunn, 1979; Riffel, Keller und Hess, 1980), O'Danielit, $\text{NaZn}_3\text{H}_2(\text{AsO}_4)_3$ (Keller, Hess, Dunn und Newbury, 1981; Keller und Hess, 1980), und Gaitit, $\text{Ca}_2\text{Zn}[(\text{H}_2\text{O})_2 | (\text{AsO}_4)_2]$, (Sturman und Dunn, 1980; Keller und Hess, 1981).

Koritnigit und O'Danielit kommen in enger Verwachsung gemeinsam mit Prosperit vor, so daß gleichartige Entstehungsbedingungen gegeben sein können.

Die Kristallstrukturen dieser Zinkminerale stellen teilweise neue Strukturtypen dar. Sie enthalten wie die meisten Zinkarsenate und -phosphate

vielfältige Verbände aus den Koordinationspolyedern der Kationen. Von Interesse bei der Kristallstrukturbestimmung des Prosperits waren auch die verschiedenen Koordinationszahlen, die bei Zink häufig auftreten.

Kristalldaten und Strukturbestimmung

Aufgrund der Ergebnisse der thermischen Analyse und des IR-Spektrums erhielt der Prosperit bei der Erstbeschreibung die chemische Formel $\text{HCaZn}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})$ (Gait, Sturman und Dunn, 1979). Die im folgenden beschriebene Strukturbestimmung ergab jedoch, daß ein geringerer Wassergehalt vorliegen muß. Ein Wassermolekül tritt in einer speziellen Lage auf und ist an zwei Calciumionen gebunden. Die neue Formel lautet $\text{CaZn}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ oder für $Z = 4$ $\text{Ca}_2\text{Zn}_4[\text{H}_2\text{O}](\text{AsO}_4)_4$.

Zur Bestätigung dieses Ergebnisses der Strukturbestimmung wurde eine Elementaranalyse mit dem Gerät Perkin-Elmer, Elemental Analyzer, Typ 240, durchgeführt und ein IR-Spektrum mit dem Gerät Perkin-Elmer, Typ 457, aufgenommen. Der bestimmte Wassergehalt betrug bei einer Einwaage von 2,8 mg 2,43%. Das sind etwas mehr als der theoretische Wassergehalt von 1,93%. Strukturelle oder spektroskopische Hinweise auf zeolithisches Wasser liegen jedoch nicht vor. Das IR-Spektrum (Abb. 1) zeigt eine breite OH-Valenzschwingung mit einer Wellenzahl von 3200 cm^{-1} und eine ebenfalls breite H_2O -Deformationsschwingung und die Entwässerung erfolgt in einem Schritt bei Temperaturen von mehr als 450°C (Gait, Sturman und Dunn, 1979).

Für die Strukturbestimmung wurde ein idiomorpher Kristall des Typus-Materials mit der Probennummer M35391 und den Abmessungen $0,02 \times 0,03 \times 0,2 \text{ mm}$ aus dem Royal Ontario Museum, Toronto, verwendet. Sämtliche kristallographischen Messungen wurden mit einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer Syntex $P2_1$ unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung und Graphit-Monochromator ausgeführt.

Die Gitterkonstanten wurden aus den Winkelwerten von 22 Reflexen mit 2θ -Werten zwischen 24 und 39° durch Ausgleichsrechnung bestimmt. Sie sind zusammen mit den übrigen Kristalldaten in Tabelle 1 enthalten.

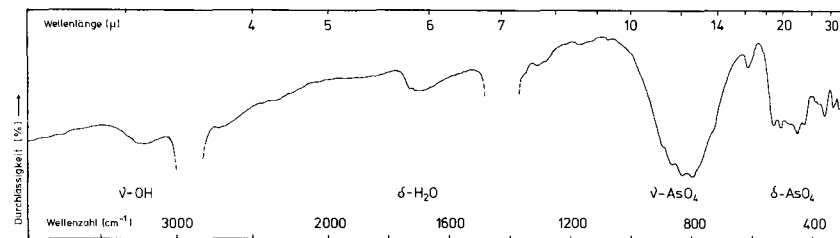


Abb. 1. IR-Spektrum von Prosperit, $\text{Ca}_2\text{Zn}_4[\text{H}_2\text{O}](\text{AsO}_4)_4$. Nujolverreibung zwischen CsBr-Scheiben

Tabelle 1. Kristalldaten von Prosperit, $\text{Ca}_2\text{Zn}_4[\text{H}_2\text{O}](\text{AsO}_4)_4$

monoklin		Raumgruppe $C2/c$
a	[pm]	1923,8(2)
b	[pm]	773,1(1)
c	[pm]	976,5(1)
β	[°]	104,47(1)
V	[pm ³]	1406,3(3) $\times 10^6$
Z		4
$d_{\text{rönt}}$	[g · cm ⁻³]	4,32
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	[cm ⁻¹]	175,8

Die Reflexintensitäten wurden innerhalb eines Bereiches von $2\theta < 60^\circ$ mit ω -Abtastung gemessen. Es wurden 2055 unabhängige Reflexe erfaßt; von diesen wurden 1528 mit $I > 1,96\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft. Die Rohintensitäten wurden einer empirischen Absorptionskorrektur unterworfen; die dazu verwendeten Absorptionskurven wurden durch ψ -Abtastung von 3 Reflexen ermittelt. Nach der Datenreduktion wies die Intensitätsstatistik deutlich auf das Vorhandensein eines Symmetriezentrums hin. Von den aufgrund der systematischen Auslöschungen möglichen Raumgruppen Cc und $C2/c$ wurde deshalb die letzte als die richtige angenommen, was sich durch den Verlauf der Strukturbestimmung auch bestätigte. Die Lösung der Struktur gelang mit direkten Methoden. Mit Hilfe des Programms Multan konnten die Vorzeichen von 242 Reflexen mit $E > 1,4$ bestimmt werden. Eine hierauf basierende Fourier-Synthese lieferte die Positionen der Schweratome As, Zn, und Ca, eine weitere Fourier-Synthese mit allen F_o -Werten die Positionen der Sauerstoff-Atome. Mit Ausnahme des Sauerstoffatoms O(9), das auf einer zweizähligen Achse liegt, befinden sich alle Atome in allgemeiner Lage. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit vollständiger Matrix ergab mit isotropen Temperaturfaktoren $R_1 = 0,056$, $R_2 = 0,046$, mit anisotropen Temperaturfaktoren $R_1 = 0,034$, $R_2 = 0,026$; $R_1 = \Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o|$; $R_2 = (\Sigma w (|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w |F_o|^2)^{1/2}$. Die Gewichtung entsprach der statistischen Varianz der Meßwerte. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab keine Hinweise auf unberücksichtigte Atome. Die Rechnungen wurden mit den Programmen X-Ray (Stewart, 1976) und Syntex XTL auf den Rechnern CDC 6600/CYBER 174 und NOVA 1200 ausgeführt¹.

¹ Weitere Einzelheiten zu dieser Arbeit können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50024, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Strukturbeschreibung und Diskussion

In der Kristallstruktur des Prosperits weist Zink die Koordinationszahl 5 in zwei verschiedenen Ausbildungsformen aus; beide können als trigonale Bipyramiden beschrieben werden. Die Pyramidenspitzen werden beim Zn(1)-Polyeder durch das O(5)- und das O(8)-Atom, beim Zn(2)-Polyeder durch das O(1)- und ein O(3)-Atom gebildet. Das Zn(1)-Polyeder ist, wie vor allem aus den Bindungswinkeln hervorgeht, außergewöhnlich stark deformiert; andererseits kann die Koordinationszahl 4 trotz des großen Bindungsabstands $\text{Zn}(1) - \text{O}(5) = 256,7 \text{ pm}$ aufgrund der Ladungsbilanz und der Bindungswinkel ausgeschlossen werden. Die Deformation des Zn(2)-Polyeders ist vergleichsweise gering.

Zwei Zn(2) O_5 -Polyeder bilden über die O(3)–O(3)-Kante Doppelgruppen. Derartige Doppelgruppen aus kantenverknüpften, trigonalen Bipyramiden kommen auch in den Kristallstrukturen von Adamin, $\text{Zn}_2[\text{OH}|\text{AsO}_4]$ (Hill, 1976), und den beiden isotypen Mineralen Paradamin, $\text{Zn}_2[\text{OH}|\text{AsO}_4]$ (Hawthorne, 1979), und Tarbuttit, $\text{Zn}_2[\text{OH}|\text{PO}_4]$ (Cocco, Fanfani und Zanazzi, 1966) vor. An die Doppelgruppen aus Zn(2) O_5 -Polyedern ist über die O(5)-Ecke jeweils ein Zn(1) O_5 -Polyeder angeknüpft. Auf diese Weise entstehen zickzackförmige Vierfachinseln aus den Koordinationspolyedern des Zinks.

Die Koordination des Calciums ist wesentlich komplizierter. Die beste Ladungsbilanz (Tabelle 5) erhält man für die Koordinationszahl 9. Hierbei werden auch die beiden Bindungsabstände $\text{Ca} - \text{O}(5) = 299,3$ und $\text{Ca} - \text{O}(6)^b = 316,0 \text{ pm}$, die deutlich über dem mittleren Bindungsabstand liegen, berücksichtigt (Tabelle 3). Das Koordinationspolyeder läßt sich am ehesten als ein stark verzerrtes archimedisches Antiprisma beschreiben, bei dem auf einer der quadratischen Flächen eine flache Pyramide aufgesetzt ist (monocapped antiprism). Die Basisfläche wird von den Atomen O(4), O(6)^b, O(8) und OW(9), die Pyramidenspitze vom O(5)-Atom gebildet. Die Atome der Basisfläche liegen innerhalb der Fehlergrenzen in einer Ebene, dagegen weichen sie von der idealen quadratischen Anordnung sehr stark ab und bilden ein ziemlich unregelmäßiges Rhomboid mit einer sehr kurzen Diagonale OW(9)–O(8).

Zwei $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_8$ -Polyeder sind über die O(6)–O(6)–OW(9)-Fläche zu einer Doppelgruppe verknüpft (Abb. 3).

Die beiden kristallographisch verschiedenen AsO_4 -Tetraeder sind nur in geringem Maße deformiert.

Die beschriebenen Bauelemente sind nun in mannigfacher Weise über Flächen, Kanten und Ecken zu einem Gerüst verknüpft. Bestimmte Vorzugsrichtungen lassen sich nicht erkennen; dies steht in Übereinstimmung mit der fehlenden Spaltbarkeit des Prosperits. Die Verknüpfung der Koordinationspolyeder im einzelnen geht aus der Tabelle 6 hervor.

Tabelle 2. Atomparameter im Prosperit, $\text{Ca}_2\text{Zn}_4[\text{H}_2\text{O}](\text{AsO}_4)_4$. Atomkoordinaten $\times 10^4$, Temperaturparameter $\times 10^{-4}$ (Standardabweichungen). Die Parameter B des isotropen Temperaturfaktors $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ sowie die Parameter B_{ij} des anisotropen Temperaturfaktors $\exp[-\frac{1}{4}(B_{11} h^2 a^{*2} + \dots + 2B_{12} hka^*b^* + \dots)]$ haben die Dimension [pm^2]

	x/a (σ)	y/b (σ)	z/c (σ)	B (σ)	B_{11} (σ)	B_{22} (σ)	B_{33} (σ)	B_{12} (σ)	B_{13} (σ)	B_{23} (σ)
Ca	913(1)	2638(1)	3964(1)	56(2)	52(3)	86(4)	41(3)	-29(4)	5(3)	15(4)
Zn(1)	3957(1)	4121(1)	2918(1)	122(2)	196(3)	101(3)	100(3)	-70(2)	90(2)	-33(2)
Zn(2)	2859(1)	716(1)	130(1)	57(2)	68(2)	55(2)	56(2)	8(2)	15(2)	4(2)
As(1)	2435(1)	2422(1)	2952(1)	46(2)	48(2)	51(2)	49(2)	1(2)	17(2)	-1(2)
As(2)	4379(1)	2776(1)	154(1)	53(2)	53(2)	56(2)	56(2)	1(2)	20(2)	6(2)
O(1)	1876(2)	3941(5)	3311(4)	72(10)	40(13)	88(15)	96(15)	11(11)	16(11)	-43(12)
O(2)	4149(2)	4430(5)	1073(4)	106(10)	138(15)	95(14)	85(14)	15(14)	63(12)	-8(13)
O(3)	2313(2)	2194(5)	1199(4)	74(10)	116(15)	81(14)	54(13)	31(12)	33(11)	5(11)
O(4)	3934(2)	949(5)	288(4)	103(10)	54(14)	81(15)	179(16)	0(12)	18(12)	55(13)
O(5)	2174(2)	587(6)	3594(4)	103(11)	105(15)	114(16)	110(15)	0(13)	29(12)	43(13)
O(6)	711(2)	1525(5)	1529(4)	106(11)	165(17)	89(15)	71(14)	6(13)	27(13)	21(12)
O(7)	3302(2)	2832(6)	3749(4)	84(10)	39(13)	145(16)	67(13)	-25(12)	-7(11)	6(12)
O(8)	4735(2)	2382(5)	4192(4)	105(10)	59(14)	113(16)	120(14)	-8(13)	26(11)	11(13)
OW(9)	0(-)	4509(8)	2500(-)	152(17)	156(24)	111(23)	120(22)	0(-)	-31(19)	0(-)

Tabelle 3. Atomabstände im Prosperit, $\text{Ca}_2\text{Zn}_4[\text{H}_2\text{O}](\text{AsO}_4)_4$ in pm

Koordination des Ca („monocapped“ Antiprisma)			
Ca–O(1) ^a	233,3(4)	O(2) ^{f'} –O(5) ^a	279,0(6)
Ca–O(2) ^{f'}	248,2(4)	O(2) ^{f'} –O(6) ^a	280,3(6)
Ca–O(4) ^f	265,6(4)	O(2) ^{f'} –O(6) ^b	334,5(6)
Ca–O(5) ^a	299,3(4)	O(2) ^{f'} –O(7) ^{g'}	322,9(6)
Ca–O(6) ^a	246,5(4)	O(2) ^{f'} –O(8) ^{g'}	342,7(6)
Ca–O(6) ^b	316,0(4)	O(4) ^f –O(7) ^{g'}	337,0(6)
Ca–O(7) ^{g'}	239,0(4)	O(4) ^f –O(8) ^{g'}	331,0(6)
Ca–O(8) ^{g'}	243,1(4)	O(4) ^f –OW(9) ^a	280,9(5)
Ca–OW(9) ^a	244,2(4)	O(5) ^a –O(6) ^a	310,9(6)
Mittelwert		O(5) ^a –O(7) ^{g'}	320,0(5)
Ca–O	259,5	O(6) ^a –O(6) ^b	369,8(6)
		O(6) ^a –OW(9) ^a	299,5(6)
O(1) ^a –O(4) ^f	278,5(5)	O(6) ^b –O(8) ^{g'}	270,3(6)
O(1) ^a –O(5) ^a	265,4(6)	O(6) ^b –OW(9) ^a	295,5(6)
O(1) ^a –O(6) ^a	309,6(6)	O(7) ^{g'} –O(8) ^{g'}	270,2(5)
O(1) ^a –O(7) ^{g'}	327,5(5)		
O(1) ^a –OW(9) ^a	352,4(4)		
Koordination des Zn(1) (trigonale Bipyramide)			
Zn(1)–O(2) ^a	194,1(4)	O(2) ^a –O(5) ^f	279,0(6)
Zn(1)–O(5) ^f	256,7(4)	O(2) ^a –O(6) ^f	280,3(6)
Zn(1)–O(6) ^f	199,4(4)	O(2) ^a –O(7) ^a	361,6(6)
Zn(1)–O(7) ^a	193,5(4)	O(2) ^a –O(8) ^a	336,6(6)
Zn(1)–O(8) ^a	215,9(4)	O(5) ^f –O(6) ^a	310,9(6)
		O(5) ^f –O(7) ^a	309,0(6)
Mittelwert		O(6) ^f –O(7) ^a	347,4(6)
Zn(1)–O	211,9	O(6) ^f –O(8) ^a	334,3(6)
		O(7) ^a –O(8) ^a	270,2(5)
Koordination des Zn(2) (trigonale Bipyramide)			
Zn(2)–O(1) ^{f'}	201,7(4)	O(1) ^{f'} –O(3) ^a	293,4(5)
Zn(2)–O(3) ^a	201,0(4)	O(1) ^{f'} –O(4) ^a	278,7(5)
Zn(2)–O(3) ^g	204,6(4)	O(1) ^{f'} –O(5) ^d	313,7(5)
Zn(2)–O(4) ^a	204,3(4)	O(3) ^a –O(3) ^g	265,6(5)
Zn(2)–O(5) ^d	200,3(4)	O(3) ^a –O(4) ^a	358,1(6)
		O(3) ^a –O(5) ^d	328,8(6)
Mittelwert		O(3) ^g –O(4) ^a	286,1(6)
Zn(2)–O	202,4	O(3) ^g –O(5) ^d	279,0(6)
		O(4) ^a –O(5) ^d	358,0(6)
Koordination des As(1) (Tetraeder)			
As(1)–O(1) ^a	168,7(4)	O(1) ^a –O(3) ^a	276,4(5)
As(1)–O(3) ^a	167,7(4)	O(1) ^a –O(5) ^a	265,4(6)
As(1)–O(5) ^a	167,8(4)	O(1) ^a –O(7) ^a	280,3(5)
As(1)–O(7) ^a	168,5(4)	O(3) ^a –O(5) ^a	271,9(5)
		O(3) ^a –O(7) ^a	277,3(5)
Mittelwert		O(5) ^a –O(7) ^a	275,6(6)
As(1)–O	168,2		

Table 3. (Fortsetzung)

Koordination des As(2) (Tetraeder)			
As(2)–O(2) ^a	168,3(4)	O(2) ^a –O(4) ^a	279,9(6)
As(2)–O(4) ^a	167,7(4)	O(2) ^a –O(6) ^g	272,1(6)
As(2)–O(6) ^g	169,6(4)	O(2) ^a –O(8) ^{h'}	273,2(6)
As(2)–O(8) ^{b'}	169,4(4)	O(4) ^a –O(6) ^g	283,2(6)
Mittelwert		O(4) ^a –O(8) ^{b'}	271,9(6)
As(2)–O	168,6	O(6) ^g –O(8) ^{b'}	270,3(6)
Mögliche Bindungsabstände für Wasserstoffbrücken			
OW(9) ^a –O(4) ^{e,f}	280,9		
OW(9) ^a –O(6) ^{a,b}	295,5		
OW(9) ^a –O(8) ^{e,f}	288,7		

Tabelle 4. Winkel in den Koordinationspolyedern von Prosperit $\text{Ca}_2\text{Zn}_4[\text{H}_2\text{O}](\text{AsO}_4)_4$ in [°]. Standardabweichungen 0,1–0,2

	O(1) ^a	O(2) ^{f'}	O(4) ^f	O(5) ^a	O(6) ^a	O(6) ^b	O(7) ^{g'}	O(8) ^{g'}
Zentralatom Ca								
O(2) ^{f'}	117,7							
O(4) ^f	67,6	165,4						
O(5) ^a	58,2	60,4	120,4					
O(6) ^a	80,3	69,0	125,5	68,7				
O(6) ^b	154,0	71,6	110,0	129,6	81,2			
O(7) ^{g'}	87,8	83,0	83,6	72,0	139,3	118,1		
O(8) ^{g'}	142,5	88,5	81,1	131,8	136,5	56,0	68,2	
OW(9) ^a	95,1	123,2	66,7	136,8	74,1	62,1	146,2	90,6
Zentralatom Zn(1)				Zentralatom As(1)				
	O(2) ^a	O(5) ^f	O(6) ^f	O(7) ^a	O(1) ^a	O(3) ^a	O(5) ^a	
O(5) ^f	75,1				O(3) ^a	110,6		
O(6) ^f	90,9	85,0			O(5) ^a	104,1	108,3	
O(7) ^a	138,3	85,5	124,3		O(7) ^a	112,5	111,1	109,9
O(8) ^a	110,3	166,3	107,2	82,4				
Zentralatom Zn(2)				Zentralatom As(2)				
	O(1) ^{f'}	O(3) ^a	O(3) ^g	O(4) ^a	O(2) ^a	O(4) ^a	O(6) ^g	
O(3) ^a	93,5				O(4) ^a	113,1		
O(3) ^g	170,2	81,8			O(6) ^g	107,3	114,5	
O(4) ^a	86,7	124,1	88,8		O(8) ^{b'}	108,1	107,8	105,8
O(5) ^a	102,6	110,0	87,1	124,5				

Symmetriebeziehungen

^a x, y, z	^d $x, \bar{y}, -\frac{1}{2} + z$	^g $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$
^b $\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z$	^e $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$	^h $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} - z$
^c $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	^f $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$	Translation um a, b und/oder c

Tabelle 5. Ladungsbilanz für die Kristallstruktur von Prosperit $\text{Ca}_2\text{Zn}_4[\text{H}_2\text{O}](\text{AsO}_4)_4$, mit $\nu = (r/r'_1)^{-N}$, für r = gemessener Bindungsabstand, N und r nach Brown und Kang Kun Wu (1976) und r'_1 = modifizierter Wert von r_1 für die idealen Ladungssummen der Kationen (Hess und Keller, 1980). Σ = Ladungssumme ohne Wasserstoffbrückenbindungen, ν_{HBB} = Bindungsstärke der Wasserstoffbrücken, Σ_{HBB} = Ladungssumme nach Berücksichtigung der Wasserstoffbrückenbindungen

	Ca	Zn(1)	Zn(2)	As(1)	As(2)	Σ	ν_{HBB}	Σ_{HBB}
O(1)	0,34	—	0,41	1,23	—	1,98	—	1,98
O(2)	0,24	0,56	—	—	1,26	2,06	—	2,06
O(3)	—	—	{0,42 0,37}	1,26	—	2,05	—	2,05
O(4)	0,17	—	0,38	—	1,31	1,86	—	1,86
O(5)	0,09	0,10	0,43	1,27	—	1,89	—	1,89
O(6)	{0,25 0,07}	0,47	—	—	1,21	2,00	—	2,00
O(7)	0,30	0,57	—	1,24	—	2,11	—	2,11
O(8)	0,27	0,29	—	—	1,22	1,78	+0,17	1,95
OW(9)	0,27	—	—	—	—	0,27	-0,17	0,10
r_1	1,909	1,746	1,746	1,746	1,746			
r'_1	1,910	1,765	1,739	1,745	1,750			
N	5,4	6,05	6,05	6,05	6,05			

Tabelle 6. Polyederverknüpfungen im Prosperit, $\text{Ca}_2\text{Zn}_4[\text{H}_2\text{O}](\text{AsO}_4)_4$

	Ca	Zn(1)	Zn(2)	As(1)	As(2)
Ca	O(6) O(6) O(9) } $F(2)$	O(2) O(5) O(6) O(7) O(8) } F K	O(1) O(4) } K	O(1) O(5) O(7) } K E	O(6) O(8) O(2) O(4) O(6) } K E E E
Zn(1)		O(5) } E	O(5) O(7) } E E	O(5) O(7) } E E	O(2) O(6) O(8) } E E E
Zn(2)			O(3) O(3) } $K(\bar{1})$	O(1) O(3) O(3) O(5) } E E E E	O(4) } E

F Fläche, K Kante, E Ecke; eingeschlossene Symmetrieelemente sind nach dem Verknüpfungssymbol vermerkt

Die Wasserstoffbrückenbindungen des OW(9) könnten aufgrund der Abstände zu O(4), O(6) oder O(8) ausgebildet sein (Tabelle 3). Nach der Ladungsbilanz (Tabelle 5) scheidet O(6) als Akzeptor einer Wasserstoffbrük-

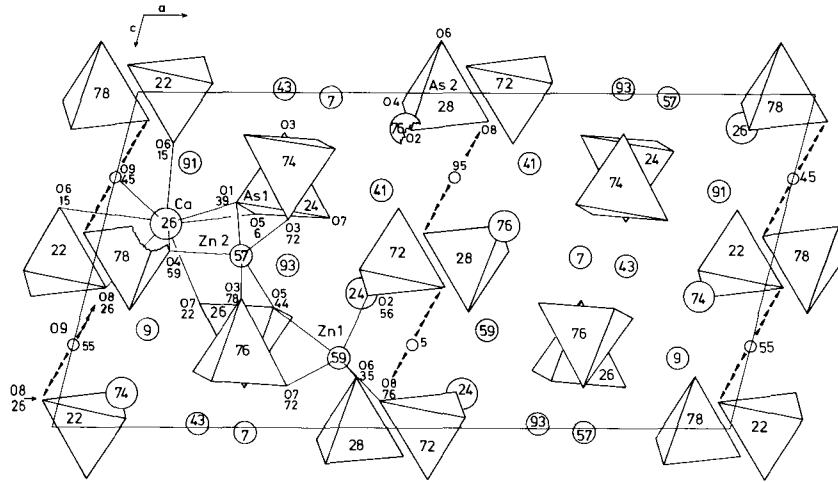


Abb. 2. Kristallstruktur von Prosperit, $\text{Ca}_2\text{Zn}_4[\text{H}_2\text{O}](\text{AsO}_4)_4$, nach (010) projiziert. Die Zahlen geben die y -Parameter ($\times 100$) an

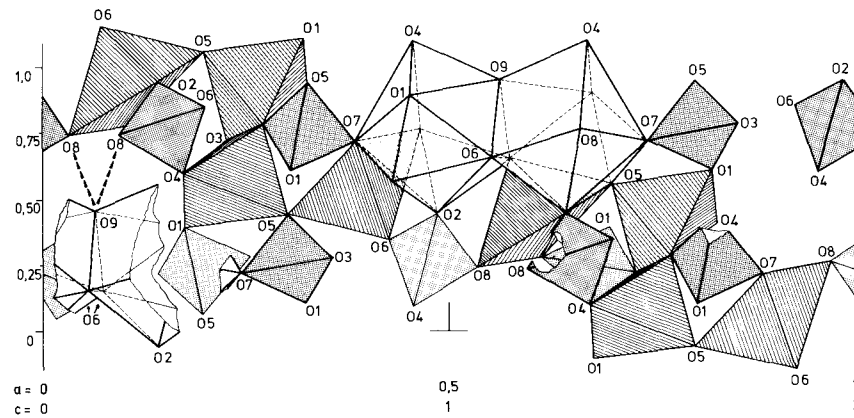


Abb. 3. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Prosperit, $\text{Ca}_2\text{Zn}_4[\text{H}_2\text{O}](\text{AsO}_4)_4$. Es ist ein Bereich von etwa 500 pm beiderseits der Ebene (201) abgebildet. AsO_4 -Tetraeder punktiert, ZnO_5 -Polyeder parallel zu den Äquatorkanten schraffiert, CaO_9 -Polyeder leer

kenbindung eindeutig aus. Berücksichtigt man außerdem die Bildungswinkel

$$\text{Ca}-\text{OW}(9)-\text{O}(8) = 108,9^\circ \text{ und}$$

$$\text{Ca}-\text{OW}(9)-\text{O}(4) = 164,7^\circ$$

so sollte O(8) der Akzeptor einer Wasserstoffbrückenbindung von OW(9) sein. Der Bindungsabstand $\text{OW}(9)-\text{O}(8) = 288,7 \text{ pm}$ erlaubt jedoch nur

eine Bindungsstärke von max. $v_{\text{HBB}} = 0,17$ Ladungseinheiten und damit keinen befriedigenden Ladungsausgleich (Tabelle 5).

Eventuell liegt eine gespaltene Wasserstoffbrücke zu O(4) und O(8) vor, was einen besseren Ausgleich der Ladungsbilanz ergeben würde. Ladungsbilanzen von Kristallstrukturen mit Zink, dessen Koordinationszahl 5 ist, besitzen jedoch erfahrungsgemäß auch bei kleineren R -Werten größere Abweichungen von den theoretischen Ladungssummen als dies bei anderen Strukturen beobachtet wird. Eine weitergehende Diskussion der Wasserstoffbrückenbindungen ist deshalb nicht möglich. Eine strukturelle Verwandtschaft mit Scholzit, $\text{CaZn}_2[(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PO}_4)_2$ (Taxer, 1970) oder Gaitit, $\text{Ca}_2\text{Zn}[(\text{H}_2\text{O})_2](\text{AsO}_4)_2$ (Keller und Hess, 1980) besteht nicht.

Unser Dank gilt Dr. R. I. Gait und B. D. Sturman vom Royal Ontario Museum, Toronto. Sie haben geeignete Einkristalle für die Strukturbestimmung bereitgestellt.

Literatur

- Brown, I. D., Kang Kun Wu: Empirical parameters for calculating cation oxygen bond valences. *Acta Crystallogr.* **B32**, 1957–1959 (1976)
- Cocco, G., Fanfani, L., Zanazzi, P. F.: The crystal structure of tarbuttit, $\text{Zn}_2(\text{OH})\text{PO}_4$. *Canad. Miner.* **17**, 87–92 (1979)
- Gait, R. I., Sturman, B. D., Dunn, P. J.: Prosperite, $\text{H}\text{CaZn}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})$, a new mineral from Tsumeb, South West Africa (Namibia). *Canad. Miner.* **17**, 87–92 (1979)
- Hawthorne, F. C.: Paradamite. *Acta Crystallogr.* **B35**, 720–722 (1979)
- Hess, H., Keller, P.: Die Kristallstruktur von Queitit, $\text{Pb}_4\text{Zn}_2[\text{SO}_4/\text{SiO}_4/\text{Si}_2\text{O}_7]$. *Z. Kristallogr.* **151**, 287–299 (1980)
- Hill, R. J.: The crystal structure and infrared properties of adamite. *Amer. Mineral.* **61**, 979–986 (1976)
- Keller, P., Hess, H., Süsse, P., Schnorrer, G., Dunn, P. J.: Koritnigit, $\text{Zn}[\text{H}_2\text{O}/\text{HOAsO}_3]$, ein neues Mineral aus Tsumeb, Südwestafrika. *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* **26**, 51–58 (1979)
- Keller, P., Hess, H., Dunn, P. J.: Warikahnit, $\text{Zn}_3[(\text{H}_2\text{O})_2/\text{AsO}_4)_2]$, ein neues Mineral aus Tsumeb, Südwestafrika. *N. Jb. Miner. Mh.* 1979, 389–395 (1979)
- Keller, P., Hess, H., Riffel, H.: Die Kristallstruktur von Koritnigit $\text{Zn}[\text{H}_2\text{O}/\text{HOAsO}_3]$. *N. Jb. Miner. Abh.* **138**, 316–332 (1980)
- Keller, P., Hess, H.: Die Kristallstrukturen von zwei neuen Arsenatmineralen aus Tsumeb. *Fortschr. Miner.* **58**, 68–69 (1980)
- Keller, P., Hess, H.: Die Kristallstruktur von Gaitit, $\text{Ca}_2\text{Zn}[(\text{H}_2\text{O})_2/(\text{AsO}_4)_2]$. In Vorbereitung (1981)
- Keller, P., Hess, H., Dunn, P. J., Newbury, D.: O'Danielite, $\text{NaZn}_3\text{H}_2(\text{AsO}_4)_3$, a new mineral from Tsumeb, Namibia. *N. Jb. Miner. Mh.* 1981, 155–160 (1981)
- Riffel, H., Keller, P., Hess, H.: Die Kristallstruktur von Warikahnit, $\text{Zn}_3[(\text{H}_2\text{O})_2/\text{AsO}_4)_2]$. *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* **27**, 187–199 (1980)
- Stewart, J. M., Editor: The X-Ray System, Version of 1976, Technical Report TR-446, Computer Science Center, University of Maryland, College Park, Maryland (1976)
- Sturman, B. D., Dunn, P. J.: Gaitite, $\text{H}_2\text{Ca}_2\text{Zn}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$, a new mineral from Trumeb, Namibia (South West Africa). *Canad. Miner.* **18**, 197–200 (1980)
- Taxer, K. J.: Die Kristallstruktur des Minerals Scholzit. *Naturwissenschaften* **57**, 192 (1970)