

**OD-CHARAKTER DER HEMIMORPHITSTRUKTUR BEI 20 K:
STRUKTURUNTERSUCHUNG MIT TOF-NEUTRONEN**

von

E.Libowitzky

MinPet 98

Institut für Mineralogie & Kristallographie, Universität Wien
Geozentrum, Althanstraße 14, A-1090 Wien

Das Gruppensilikat Hemimorphit, $Zn_4[Si_2O_7](OH)_2 \cdot H_2O$, welches als sekundäre Mineralbildung auf Zinklagerstätten häufig auftritt, kristallisiert bei Raumtemperatur in der Raumgruppe $Imm2$ mit den Gitterparametern $a = 8.37$, $b = 10.73$, $c = 5.12$ Å. SiO_4 und ZnO_4 Tetraeder bauen die polare Gerüststruktur auf, wobei dynamisch ungeordnete, durch H-Brücken gebundene OH und H_2O Gruppen die engeren und weiteren Positionen der entstehenden strukturellen Kanälen (parallel zu c) besetzen. Bei 98 K findet eine reversible Phasenumwandlung zweiter Ordnung statt, die durch einen Knick im Verlauf von temperaturabhängigen Doppelbrechungskurven angezeigt wird, während sich IR-Spektren mit wechselnder Temperatur kontinuierlich verschieben (LIBOWITZKY & ROSSMAN, 1997).

Eine Strukturuntersuchung mit „Time-of-Flight“ (TOF) Neutronen bei 20 K zeigt, daß die Ordnung der Protonen unter gleichzeitiger Stärkung der H-Brücken zu einer Überstruktur mit verdoppelten b und c Gitterparametern führt, d.h. $a = 8.354$, $b = 21.519$, $c = 10.240$ Å (LIBOWITZKY et al., 1998). Während die Verdoppelung von c durch die Ordnung von OH und H_2O Gruppen entlang der Kanäle leicht erklärbar ist (wobei das stabile Gerüst der Struktur nahezu unverändert bleibt), muß für die Verdoppelung von b die spezielle räumliche Anordnung der Kanäle untereinander herangezogen werden. Die Metrik des Gitters und die generellen Auslöschungsbedingungen der Neutronenreflexe führen zur orthorhombischen Raumgruppe $Abm2$. Zusätzliche Auslöschungsbedingungen, d.h. nur $0kl$ Reflexe mit $k + l = 4n$ und $h00$ Reflexe mit $h = 2n$, deuten an, daß von jedem strukturellen Kanal (mit geordneter Protonenanordnung) ein benachbarter, identischer Kanal durch den Gittervektor $[0.5, 0.25, 0.25]$ oder $[0.5, 0.25, -0.25]$ erreichbar ist.

Für die folgenden Überlegungen werden die zwei Vektoren mit „+“ und „-“ vereinfacht dargestellt. Ähnlich zu anderen Ordnungs-Unordnungsstrukturen („order-disorder structures“ = „OD structures“) wie sie bei Stapelvarianten von Kugelpackungen oder Schichtstrukturen auftreten (MERLINO, 1997), werden im Folgenden die möglichen räumlichen Anordnungen der Kanäle diskutiert und so ein Modell in Übereinstimmung mit dem Beugungsbild gefunden.

(A) Die Kanäle könnten räumlich ungeordnet vorliegen, d.h. durch die Vektorfolge $++-+-$
 $--++-++$ (Beispiel) verbunden sein. Auch wenn diese Anordnung durch geringe Wechselwirkungen zwischen den Kanälen (Abstand zwischen den nächsten benachbarten Kanälen $\approx 6.8 \text{ \AA}$) naheliegt, so läßt sie sich doch nicht in Übereinstimmung mit den beobachteten Überstrukturreflexen bringen. Die räumliche Unordnung der Kanäle würde trotz perfekt geordnetem Kanalinhalt (mit verdoppeltem Translationsvektor c) zur kleineren Zelle und zur Raumgruppe $\text{Imm}2$ der Raumtemperaturstruktur führen.

(B) Die Kanäle könnten räumlich perfekt geordnet sein, d.h. durch die Vektorfolge $+++++++$ oder $+++++$ verbunden sein. Keine der beiden Anordnungen läßt sich jedoch in einer orthorhombischen Raumgruppe beschreiben; die Raumgruppensymmetrie wäre nach Zelltransformation monoklin Cc oder Ic . Wesentlich ist, daß jedes der beiden geordneten Arrangements alleine nur die Hälfte der Überstrukturreflexe hervorrufen könnte. Das bedeutet, daß zumindest ein Zwilling ($++++-$) zur Erklärung aller Reflexe herangezogen werden müßte. Diese Annahme konnte jedoch nicht durch eine erfolgreiche Zwillings-Strukturverfeinerung bestätigt werden.

(C) Das plausibelste Modell zeichnet eine partiell geordnetes räumliches Arrangement der strukturellen Kanäle. Ungeordnete Domänen stören nicht das Beugungsbild der Überstrukturreflexe (sie tragen bloss nicht zu deren Intensitäten bei), hingegen genügen wenige geordnete Domänen, um schwache Überstrukturreflexe auftreten zu lassen. Dieses Bild ist in guter Übereinstimmung mit der beobachteten Raumgruppe $\text{Abm}2$, welche seltsamerweise geordnete und scheinbar ungeordnete Punktlagen der Kanäle in einer einzigen Elementarzelle vereint. Dieser OD-Charakter der Struktur mit ungeordneten und geordneten (\pm verzwilligten) Domänen erscheint auch durch die gute Verfeinerung ($R = 0.058$) bestätigt.

Abschließend soll bemerkt werden, daß unterschiedliche Polytype, wie sie sonst in OD-Strukturen öfters auftreten (MERLINO, 1997), in Hemimorphit nicht beobachtet wurden. Auch wenn andere geordnete Vektorabfolgen wie $+-+--+$ oder $++-++-$ denkbar wären, so scheint doch die geringe Wechselwirkung zwischen den Kanälen (siehe A) diese weiterreichende Ordnung zu verhindern.

Mein Dank gilt A.J. Schultz und D.M. Young (IPNS, Argonne, IL) für experimentelle Unterstützung und T. Armbruster für aufschlußreiche Hinweise zu OD-Strukturen.

Literatur

- LIBOWITZKY, E. & ROSSMAN, G.R. (1997): IR spectroscopy of hemimorphite between 82 and 373 K and optical evidence for a low-temperature phase transition. - *Eur. J. Mineral.*, 9, 793-802.
- LIBOWITZKY, E., SCHULTZ, A.J. & YOUNG, D.M. (1998): The low-temperature structure and phase transition of hemimorphite, $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. - *Z. Krist.*, 213, in press.
- MERLINO, S., ed. (1997): *Modular Aspects of Minerals*. EMU notes in mineralogy, Vol. 1. Eötvös University Press, Budapest.