

Die „geordnete gemittelte“ Kristallstruktur von Parascholzit. Zur Dimorphie von $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Parascholzit – Scholzit

K. Taxer

Johann Wolfgang Goethe-Universität, Hochschulrechenzentrum, Gräfrstr. 38, D-60054 Frankfurt am Main, Germany

und H. Bartl*

Johann Wolfgang Goethe-Universität, Institut für Kristallographie, Senckenberganlage 30, 60054 Frankfurt am Main, Germany

Herrn Professor Heinz Jagodzinski zum 80. Geburtstag gewidmet

Received December 8, 1995; accepted October 9, 1996

Abstract. Parascholzite (SG: $I2/c$, $a = 17.186(6) \text{ \AA}$, $b = 7.413(3) \text{ \AA}$, $c = 6.663(2) \text{ \AA}$, $\beta = 95.39(3)^\circ$, $Z = 4$, $\rho = 3.12 \text{ g/cm}^3$, $\rho_x = 3.118 \text{ g/cm}^3$, $V = 845(5) \text{ \AA}^3$, $R(F) = 3.0\%$) and the idealized substructure of scholzite, SG: $Pbcn$, $a = 17.149(3) \text{ \AA}$, $b = 7.421(1) \text{ \AA}$, $c = 6.667(1) \text{ \AA}$, $Z = 4$, are “building unit structures” with layer compositions of $[\text{ZnPO}_4]_{-2n}^-$ and $[\text{Ca} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]_{+n}^{2+}$. The respective phase of $\text{CaZn}_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ originates from both the conformation of the crystal water together with the oxygens of the zinc phosphate and two alternatives of octahedrally coordinated interstices for the Ca^{2+} -ions. The prediction of the parascholzite structure, which had been made earlier with the aid of order-disorder considerations (Taxer, 1992), was confirmed experimentally.

Einleitung

Calcium-Dizinkphosphat-Dihydrat, $\text{Ca}(\text{ZnPO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, ist zumindest dimorph. Strunz und Tennyson (1956) nannten die zunächst gefundene rhombische Modifikation Scholzit. Nach Hill, Johnson und Jones (1973), Hill und Milnes (1974) wie nach Taxer (1970, 1975) lautet die Raumgruppe für dessen Überstruktur $Pbc2_1$ mit $a = 17.149(3) \text{ \AA}$, $b = 22.236(2) \text{ \AA}$, $c = 6.667(1) \text{ \AA}$, $Z = 12$, $\rho = 3.09\text{--}3.11 \text{ g/cm}^3$. Die von Sturman, Rouse und Dunn (1981) beschriebene monoklin prismatische Phase erhielt danach die Bezeichnung Parascholzit (Raumgruppe $C2/c$). Die enge strukturelle Verwandtschaft zwischen den beiden Varietäten erkennt man, wenn man die Subzelle des Scholzits ($b_{\text{sub}} = b/3 = 7.412(1) \text{ \AA}$, RG = $Pbcn$) mit der so-

genannten pseudorhombischen Aufstellung des Parascholzits vergleicht: $I2/c$, $a = 17.209(5) \text{ \AA}$, $b = 7.422(2) \text{ \AA}$, $c = 6.674(2) \text{ \AA}$, $\beta = 95.39(2)^\circ$, $Z = 4$, $\rho = 3.12 \text{ g/cm}^3$, $\rho_x = 3.106 \text{ g/cm}^3$.

Sowohl Ca^{2+} wie Zn^{2+} unterliegen in beiden Formen gelegentlich erheblicher, jedoch unterschiedlicher Diadochie, zumal durch Mangan und Eisen. Neben den Genesebedingungen bestimmt eventuell dieser Kationenersatz durch Einfluß auf die Sauerstoffgeometrie die jeweils überwiegend auftretende Struktur.

Bereits die ersten röntgenographischen Untersuchungen der Scholzitstruktur (Taxer, 1970, 1975) legten den Bauteilcharakter des Strukturtyps offen; eine weitere Beschreibung der Polymorphie, bedingt durch eindimensionale Lagenfehlordnung parallel (100) im Scholzit, stammt ebenfalls von Taxer (1992). Unabhängig davon untersuchten Hill, Johnson und Jones (1973) und Hill und Milnes (1974) den Scholzit von Reaphook Hill, Australien, und erstere beschrieben dieselbe Substruktur ebenfalls in der Raumgruppe $Pbcn$. Die Atomparameter der Arbeiten unterscheiden sich lediglich durch Punktlagentransformationen und in der Kennzeichnung der Sauerstoffatome.

In der hier folgenden Arbeit werden Verfeinerungsergebnisse aus Röntgendaten neu vermessener, möglichst geordneter Parascholzitproben mit solchen der Substruktur von Scholzit verglichen und diskutiert.

Experiment

Die Parascholzitkristalle aus den ostbayrischen Feldspatgruben von Hagendorf-Süd sind zumeist verzwilligt, vielfach zeigen sie durch Überstrukturreflexe in a^* -Richtung eine vierfache Zelle an. Mit Hilfe von Weissenberg- und Präzessionskontrollaufnahmen gelang es dennoch, Proben zu isolieren, deren Röntgendiagramme scharf und frei von zusätzlichen Reflexen waren; mithin wurde die gemittelte, voll geordnete Struktur des Parascholzits der Bestimmung zugänglich.

* Korrespondenz-Autor (e-mail: taxer@rz.uni-frankfurt.de)

Tabelle 1. Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von Parascholzit.

Formel (idealisiert):	$\text{Ca}(\text{ZnPO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Reale Zusammensetzung nach der Analyse von Sturman et al. (1981):	$(\text{Ca}_{3,67}, \text{Mn}_{0,32}) \cdot (\text{Zn}_{7,92}, \text{Fe}_{0,11})[\text{PO}_4]_{8,07} \cdot 7,88 \text{H}_2\text{O}$
Raumgruppe:	$I2/c$, pseudo-orthorhombische Aufstellung
Elementarzelle:	$a = 17,186(6) \text{ \AA}$ $b = 7,413(3) \text{ \AA}$ $c = 6,663(2) \text{ \AA}$ $\beta = 95,39(3)^\circ$ $Z = 4$ $\rho = 3,12 \text{ g/cm}^3$ $\rho_x = 3,118 \text{ g/cm}^3$
Probengröße und -form:	Prisma, Grundfläche etwa rechtwinkliges Dreieck, Katheten 0,4 mm und 0,1 mm, Höhe $h = 0,18 \text{ mm}$, („Keil“)
Gerät	Vierkreisgeometrie, Eigenkonstruktion, $\text{MoK}_\alpha/\text{Nb}$ -Filter
Steuerrechner:	Data General Nova 1200 mit Betriebssystem RDOS
Steuersystem:	Syntex Analytical Instruments, Inc., Calif., USA
Auswertesystem:	Profilanalyse nach Lehmann und Larsen (1974) bzw. nach Bartl und Schuckmann (1982), empirische Absorptionskorrektur durch Psi-scannmessungen ausgewählter Reflexe (Syntex, 1975), XTAL-Programmpaket (Hall und Stuart, 1993)
Reflexdaten:	Anzahl insgesamt: 1538 reduziert: 1310 ($F > 3 \cdot \sigma(F)$)
Freie Parameter:	zwischen 34 (idealisierte Struktur, isotrope Auslenkungen, ohne H-Atome) und maximal 112 (anisotrope Auslenkungen, mit Diadochien und H-Atomen)
Konvergenz:	$R(F)_I = 3,2\%$ $R(F)_D = 3,0\%$ I: idealisierte Struktur D: Diadochien berücksichtigende Struktur

Struktur

Scholzit und Parascholzit besitzen, wie die Gitterparameter der transformierten Aufstellungen zeigen, trotz ihrer verschiedenen Raumgruppen, $Pbcn$ bzw. $I2/c$, sehr ähnliche asymmetrische Struktureinheiten — mit der besonderen Eigenschaft, unter der jeweiligen Symmetrie unterschiedlich fortsetzbar zu sein. Durch Ursprungsverschiebung der von Taxer (1970) für die Substruktur des Scholzits angegebenen relativen Atomkoordinaten ließ sich ein „universeller“ Parametersatz erzeugen, der für beide Modifikationen zu deren jeweiligen Röntgendaten nach wenigen Fehlerausgleichszyklen verfeinerte Strukturmodelle lieferte. Dieses erstaunliche Resultat findet seine Erklärung darin, daß sich die schichtenartigen Teilstrukturen $\dots[\text{Ca} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}_n \dots$ und $\dots[\text{ZnPO}_4]^{-}_{2n} \dots$ einerseits als rhombische (Scholzit) und andererseits als monokline Abfolge (Parascholzit) nach (100) fortsetzen lassen.

Die kollinearen Darstellungen, Abb. 1a und Abb. 1b, verdeutlichen Raumgruppensymmetrie und Strukturgeometrie (samt lokalen Symmetrien) des Parascholzits; in glei-

cher Orientierung sind zur Demonstration der Verwandtschaft in Abb. 2a und Abb. 2b Darstellungen der Scholzitsubstruktur danebengestellt.

Durch eckengemeinsame Kondensierung der tetraedrischen $[\text{ZnO}_4]^{6-}$ und $[\text{PO}_4]^{3-}$ -Gruppen entsteht der für beide Modifikationen charakteristische Bauteil $[\text{ZnPO}_4]^{-}_n$. Da die Sauerstoffe O2 und O5 mit Bezug auf den Bauteil dreifach bzw. nur einfach koordiniert sind, handelt es sich nicht um ein Gerüst, sondern um doppelagige, gewellte Netzwerkschichten aus gemischten Dreier- und Viererringen. Die „freien“, zu Phosphatgruppen gehörenden Sauerstoffatome O1 erzeugen mit jeweils zwei Wassermolekülen pro Polyeder die koordinative Umgebung der Ca^{2+} -Ionen.

Reguläre und partielle Symmetrioperationen

Während die Symmetriegruppe des Parascholzits, $I2/c$, für die „Zinkphosphatschichten“ lediglich Symmetriezentren, zweizählige Achsen/Schraubenachsen und Gleitspiegelebenen senkrecht hierzu verlangt, bietet das Schichtensystem selber als zusätzliche partielle „orthorhombische“ Symmetrie auch in den übrigen Raumrichtungen weitere Schraubenachsen und Gleitungen.

Letztere für Parascholzit „außerordentlichen“ Symmetrieelemente erzeugen unter der Symmetriegruppe $Pbcn$ aber gerade die Kristallsubstruktur des Scholzits. Ermöglicht wird ein solcher Rollenwechsel durch die Dimorphie der Ca^{2+} -hydratischen Zwischenlagen. In beiden Modifikationen, Parascholzit wie Scholzit, liegen die Ca^{2+} -Ionen auf zweizähligen Achsen, ihre Sechserkoordinationen bilden Ketten kantengemeinsamer Oktaeder.

Während die $n[\text{CaO} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Oktaederelemente im Parascholzit in $[100]$ -Richtung eine zentrosymmetrische ($\bar{1}$ bei $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$, usw.) Abfolge bilden, stehen sie im Scholzit gleitspiegelsymmetrisch zueinander. Ob nun die Strukturfortsetzung in a -Richtung monoklin/zentrosymmetrisch oder rhombisch/gleitspiegelsymmetrisch erfolgt, hängt von der jeweiligen Lückenbesetzung durch das Kristallwasser zusammen mit den Ca^{2+} -Ionen ab. Den Ausschlag könnten dabei die Wasserstoffbrücken des Kristallwassers geben. Die idealisierten Sauerstofflagen der Wassermoleküle bleiben in den asymmetrischen Einheiten zumindest ungefähr erhalten, so daß das Kristallwasser nach der OD-Anschauung den Tetraederschichten zuzuschlagen wäre. Koordinativ gehören die Wasserdipole jedoch zu den Ca^{2+} -Ionen. Diese nach kristallchemischen Gesichtspunkten getroffene Beschreibung der realen Parascholzitstruktur deckt sich mit der von Taxer (1992) als OD-Variante postulierten Bauteilstruktur; die gesammelten Röntgendaten ermöglichten den Existenzbeweis und die Strukturverfeinerung.

Diadochie

In Parascholziten finden sich neben Mangan statt Calcium oft erhebliche Anteile von Eisen statt Zink. Da hier aber Material von Hagendorf, also der gleichen Provenienz wie das von Sturman et al. (1981), untersucht

Abb. 1. Die Substruktur des Scholzit (ideali-
siert) nach Taxer (1970), RG: *Pbcn*.

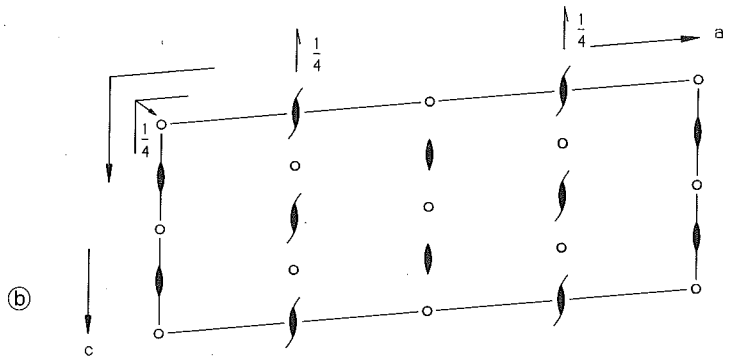
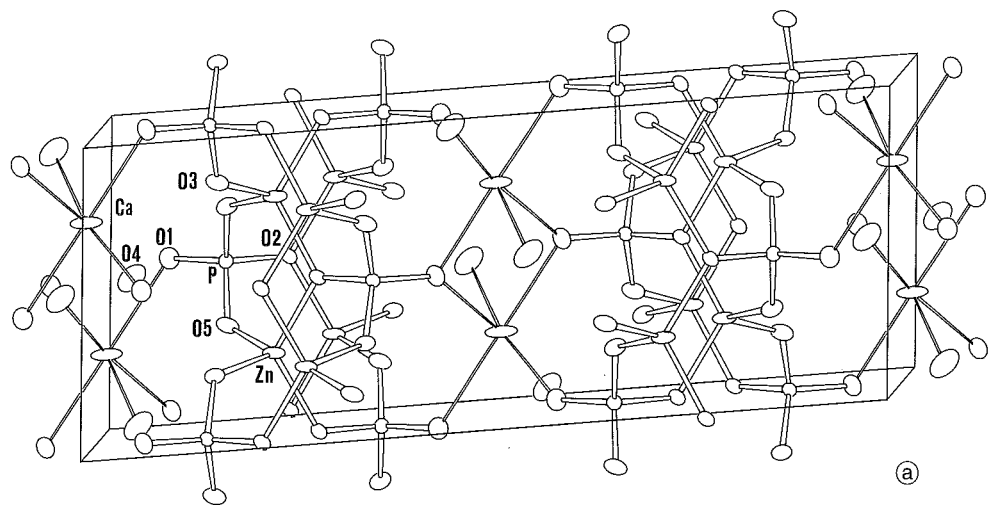
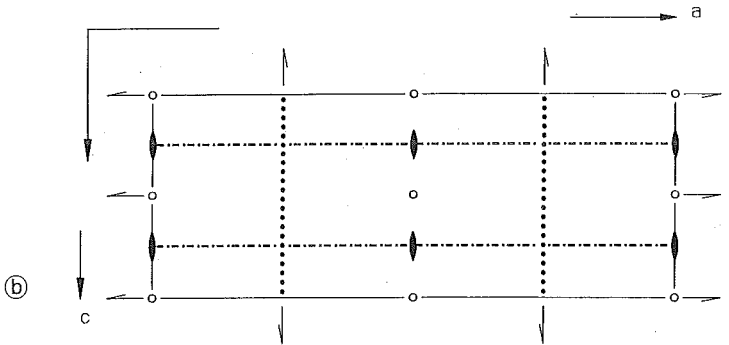
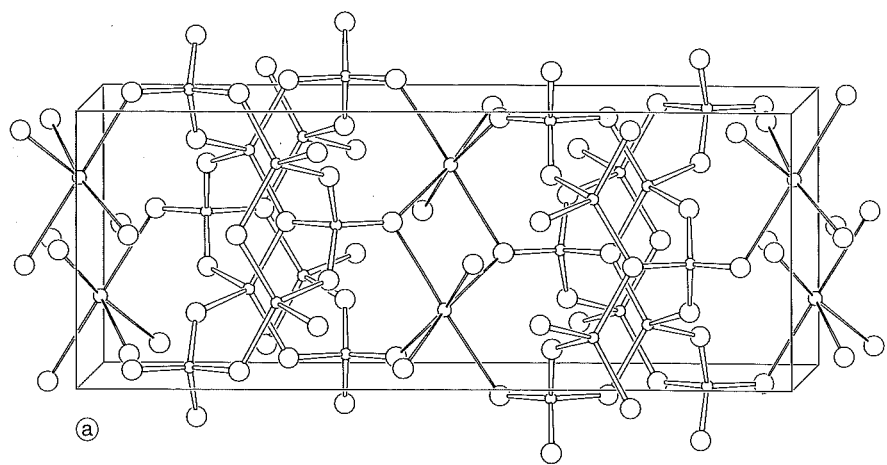


Abb. 2. Die Parascholzitstruktur nach dieser Ar-
beit, RG: *I2/c*. Man erkennt die RG-Ver-
wandtschaft in den Ebenen $x=0, \frac{1}{2}$ sowie deren
Gegensatz in $x=\frac{1}{4}, \frac{3}{4}$. Während die 6er-Koordi-
nationen unter zwar gleicher Symmetrie
verschiedene Orientierungen einnehmen, enthält
die Verknüpfungsart der 4er-Koordinationen von
vorneherein beide Teilsymmetrien, s. Text.

Tabelle 2a. Atomlagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U der idealisierten Struktur des Parascholzits ($U = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$).

Atom	x/a	y/b	z/c	$U [\text{\AA}]$
Ca	0	0,8813(2)	1/4	0,0300(3)
Zn	0,22095(2)	0,49621(6)	0,74875(5)	0,0197(1)
P	0,14990(4)	0,1798(1)	0,4750(1)	0,0130(2)
O(1)	0,0748(1)	0,0696(4)	0,4630(4)	0,0215(6)
O(2)	0,2229(1)	0,0502(3)	0,4865(3)	0,0165(5)
O(3)	0,1546(1)	0,2980(3)	0,2881(3)	0,0187(6)
O(4)	0,0487(2)	0,6438(4)	0,4612(5)	0,0372(9)
O(5)	0,1563(1)	0,2904(3)	0,6697(3)	0,0230(7)

Tabelle 2b. Atomlagen, äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($U = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$) und Besetzungsdichten p in der Struktur des Parascholzits mit Diadochien und wahrscheinlichen Wasserstoffatomlagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U [\text{\AA}]^2$	p
Ca	0	0,8814(2)	1/4	0,0300(3)	0,92(2)
Zn	0,22097(2)	0,49623(4)	0,74870(4)	0,01875(7)	0,98(1)
Mn	0	0,8814(2)	1/4	0,0300(3)	0,08(2)
Fe	0,22097(2)	0,49623(4)	0,74870(4)	0,01875(7)	0,02(1)
P	0,14990(3)	0,17979(8)	0,47503(8)	0,0127(1)	1,0
O(1)	0,0750(1)	0,0694(3)	0,4633(4)	0,0214(5)	1,0
O(2)	0,22288(9)	0,0499(2)	0,4863(2)	0,0163(4)	1,0
O(3)	0,15466(9)	0,2981(2)	0,2881(2)	0,0182(5)	1,0
O(4)	0,0485(2)	0,6439(3)	0,4612(3)	0,0367(7)	1,0
O(5)	0,1566(1)	0,2905(3)	0,6696(2)	0,0233(5)	1,0
H(43)	0,0784	0,6631	0,5715	0,04	1,0
H(44)	0,0189	0,5558	0,4849	0,04	0,5
H(45)	0,0788	0,6626	0,3663	0,04	0,5

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ca	0,0488(6)	0,0339(6)	0,0067(3)	0	0,0005(4)	0
Zn	0,0267(2)	0,0247(2)	0,0076(1)	0,0102(2)	0,0016(1)	-0,0010(1)
P	0,0101(3)	0,0186(3)	0,0105(3)	-0,0018(3)	0,0013(2)	0,0043(3)
O(1)	0,015(1)	0,027(1)	0,023(1)	-0,0075(9)	0,0036(8)	0,0057(9)
O(2)	0,0131(9)	0,024(1)	0,0122(9)	0,0033(8)	0,0025(7)	0,0019(8)
O(2)	0,019(1)	0,025(1)	0,0119(9)	0,0058(8)	-0,0010(7)	-0,0094(8)
O(4)	0,037(2)	0,033(2)	0,038(2)	0,007(1)	-0,016(1)	-0,007(1)
O(5)	0,025(1)	0,033(1)	0,0118(9)	0,002(1)	0,0054(8)	-0,0023(9)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ca	0,0508(5)	0,0344(5)	0,0045(3)	0	0,0003(3)	0
Zn	0,0258(1)	0,0238(1)	0,0066(1)	0,0101(1)	0,0015(1)	-0,0010(1)
P	0,0096(2)	0,0182(3)	0,0104(3)	-0,0018(2)	0,0013(2)	0,0041(2)
O(1)	0,0155(8)	0,0271(9)	0,0220(9)	-0,0075(9)	0,0031(6)	0,0059(7)
O(2)	0,0128(7)	0,0244(9)	0,0121(7)	0,0026(6)	0,0026(6)	0,0022(6)
O(3)	0,0192(8)	0,0238(9)	0,0111(7)	0,0055(8)	-0,0009(6)	-0,0092(7)
O(4)	0,036(1)	0,035(2)	0,036(2)	0,0057(9)	-0,0150(9)	-0,006(1)
O(5)	0,0246(9)	0,034(1)	0,0117(8)	0,0033(8)	0,0053(6)	-0,0010(7)
Mn	0,0288					
Fe	0,0188					
H(43)	0,04					
H(44)	0,04					
H(45)	0,04					

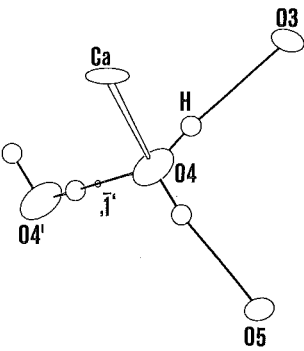


Abb. 3. Fallbeispiel des Wassermoleküls: O4 als Donor in den Brücken nach O3 (stets) und O5 (teilweise), bzw. als Akzeptor gegen O4' (teilweise). Das von der RG: $I2/c$ verlangte, zwischen O4 und O4' liegende Symmetriezentrum (*) ist nach dieser Annahme nur im statistischen Sinn erfüllbar. Die hier gezeichneten und in Tab. 2b beschriebenen Protonenpositionen waren bei festgehaltenen Auslenkungsparametern unter der Voraussetzung der tetraedrischen Konfiguration für O4 aus zunächst einheitlichen OH-Abständen von 0,83 Å durch Verfeinerungsrechnung erhalten worden.

wurde, wurden deren Angaben über die Diadochieverhältnisse als Besetzungszahlen in die Fehlerausgleichsrechnung übernommen. Die Berücksichtigung der durch die Analysen vergleichsweise gering ausgewiesenen (Tabelle 1¹) Diadochie führt bei den betroffenen Kationen

¹ Weitere Informationen können unter Angabe der CSD Nr. 403067, der Autoren und des Zeitschriftenzitats beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland, angefordert werden. Die F_o/F_c -Liste kann bis zu einem Jahr nach Erscheinen des Beitrages beim Autor abgefragt werden.

Tabelle 3a. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2$] der idealisierten Struktur des Parascholzits. Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2klb^*c^*U_{23}]$.

Tabelle 3b. Anisotrope Temperaturkoeffizienten [$\text{\AA}^2$] der Struktur des Parascholzits mit Diadochien- und H-Lagen. Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2klb^*c^*U_{23}]$.

Tabelle 4a. Bindungsabstände und Bindungsstärken in der idealisierten Struktur des Parascholzits.

Atom 1—Atom 2	Abstand [Å]	Anzahl im Polyeder	Bindungs- stärke
Ca—O1	2,430(5)	2	0,274
Ca—O1	2,296(5)	2	0,385
Ca—O4	2,358(4)	2	0,329
			$\Sigma = 1,98$
Zn—O2	1,958(7)	1	0,486
Zn—O2	1,960(7)	1	0,484
Zn—O3	1,937(6)	1	0,513
Zn—O5	1,931(6)	1	0,522
			$\Sigma = 2,01$
P—O1	1,522(15)	1	1,281
P—O2	1,576(13)	1	1,147
P—O3	1,531(12)	1	1,257
P—O5	1,530(12)	1	1,260
			$\Sigma = 4,95$

Tabelle 4b. Bindungsabstände und Bindungsstärken in der Struktur des Parascholzits mit Diadochien.

Atom 1 —Atom 2	Abstand [Å]	Besetzungs- dichte <i>p</i>	Anzahl im Polyeder	Bindungs- stärke
Ca—O1	2,430(7)	0,92(2)	2	0,274
Ca—O1	2,298(5)	0,92(2)	2	0,384
Ca—O4	2,356(4)	0,92(2)	2	0,330
Mn—O1	2,430(7)	0,08(2)	2	0,186
Mn—O1	2,298(5)	0,08(2)	2	0,253
Mn—O4	2,355(4)	0,08(2)	2	0,221
			$(\Sigma \cdot p)_{Ca} = 1,82$	
			$(\Sigma \cdot p)_{Mn} = 0,11$	
			$(\Sigma \cdot p)_{Ca} + (\Sigma \cdot p)_{Mn} = 1,93$	
P—O1	1,521(6)	1,0	1	1,283
P—O2	1,577(5)	1,0	1	1,144
P—O3	1,532(4)	1,0	1	1,257
P—O5	1,529(4)	1,0	1	1,262
				$\Sigma = 4,95$
Zn—O2	1,956(6)	0,98(1)	1	0,489
Zn—O2	1,961(6)	0,98(1)	1	0,482
Zn—O3	1,936(4)	0,98(1)	1	0,514
Zn—O5	1,929(4)	0,98(1)	1	0,524
Fe—O2	1,956(6)	0,02(1)	1	0,567
Fe—O2	1,961(6)	0,02(1)	1	0,560
Fe—O3	1,936(4)	0,02(1)	1	0,600
Fe—O5	1,929(4)	0,02(1)	1	0,613
			$(\Sigma \cdot p)_{Zn} = 1,97$	
			$(\Sigma \cdot p)_{Fe} = 0,05$	
			$(\Sigma \cdot p)_{Zn} + (\Sigma \cdot p)_{Fe} = 2,02$	

wie auch bei den Sauerstoffatomen zu kaum merklichen Verschiebungen; dennoch verbesserte sich die Konvergenz, und es gelang, den Wassermolekülen plausible Orientierungen zuzuschreiben, siehe Abb. 3. Für die Parascholzitstruktur resultiert, verglichen mit der Scholzitstruktur (Taxer, 1970) ein geringfügig kleineres [ZnO₄]-Tetraeder, so daß auch höhere diadoche Fe²⁺-Anteile verständlich wären.

Die zur Kontrolle nachgeprüften Valenzbilanzen (Tab. 4) zeigen für die gemittelte, diadochiefreie Parascholzitstruktur die glatteren Valenzsummen an und belegen so-

mit das Modell. Aber auch die für den Realkristall berechneten Valenzsummen bescheinigen den Kationen innerhalb der gemeinhin akzeptierten Beweisgrenzen von $\pm 4\%$ die Neutralität.

Orientierung der Wassermoleküle

Ca²⁺ ist sechsfach koordiniert; jeweils zwei symmetrieäquivalente Wassermoleküle bilden eine der Polyederkanten. Diese Kanten sind jedoch länger als die Kontaktabstände zu den Wassermolekülen der Nachbarpolyeder. Wasserstoffbrücken bestehen folglich einerseits zu den Sauerstoffatomen O3 und O5 des Zinkphosphatbauteils und andererseits zu den Wassermolekülen von Ca(VI)-Polyedern benachbarter Oktaederketten. Weil sämtliche Wassermoleküle zueinander symmetrisch und damit zentrosymmetrisch äquivalent sind, ist die zwischenmolekulare Brücke hinsichtlich Donor- und Akzeptorfunktion unbestimmt. Da gegenüber O5 der längere Abstand beobachtet wird, sei unterstellt, daß diese Brücke nur dann existiert, wenn das zugehörige Wassermolekül gegenüber seinem Nachbarn Akzeptor ist.

Obwohl die Symmetrieverhältnisse im Scholzit dafür sorgen, daß die Ausgangslagen O3 und O5 bezogen auf die Parascholzitstruktur alle Halbperioden entlang [100] ihre Symmetrieäquivalenz vertauschen, bleiben ihre Bindungsabstände zum Phosphor mit durchschnittlich $1,53 \pm 0,04$ Å dennoch im Bereich der klassischen PO-Bindungslänge von 1,54 Å für Phosphatgruppen (Corbridge, 1978). Daß Parascholzit in inniger Verwachsung mit Scholzit anzutreffen ist, braucht deshalb nicht zu verwundern.

Tabelle 5. Bindungswinkel in der idealisierten Struktur des Parascholzits.

Atom 1 — Zentralatom — Atom 3			Bindungswinkel [°]
O1—	Ca	—O4	113,4(2)
O1—	Ca	—O4	80,0(2)
O1—	Ca	—O4	86,5(2)
O1—	Ca	—O4	165,79(1)
O4—	Ca	—O4	83,3(2)
O1—	Ca	—O1	95,0(3)
O1—	Ca	—O1	74,3(3)
O1—	Ca	—O1	162,78(12)
O2—	Zn	—O2	121,2(3)
O2—	Zn	—O3	105,2(2)
O2—	Zn	—O3	106,8(2)
O2—	Zn	—O5	109,2(2)
O2—	Zn	—O5	104,9(2)
O3—	Zn	—O5	109,2(3)
O1—	P	—O2	110,0(3)
O1—	P	—O3	111,95(13)
O1—	P	—O5	109,0(2)
O2—	P	—O3	106,6(2)
O2—	P	—O5	107,0(2)
O3—	P	—O5	112,2(3)

Zusammenfassung

Scholzit, für den man besser die Bezeichnung „Orthoscholzit“ vorschlagen möchte, und Parascholzit, der dann „Klinoscholzit“ heißen müßte, bilden zur Zusammensetzung $\text{CaZn}_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ eine Dimorphie. In beiden Fällen wechseln in [100]-Richtung $[\text{ZnPO}_4]^{-2n}$ -Lagen und $[\text{Ca} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]^{2+}$ enthaltende Oktaederspaltiere einander als „Bauteile“ ab. Während die Ca(VI) -Polyederlagen beim Scholzit gleitspiegelsymmetrisch aufeinander folgen, stehen sie in der Paraform zentrosymmetrisch zueinander. Die durch Röntgenstrukturanalyse an einer weitgehend geordneten sowie Mn^{2+} - und Fe^{2+} -armen Probe ermittelte Parascholzitstruktur entspricht der von Taxer (1992) für diese Varietät vorhergesagten Variante der denkbaren monoklinen Bauteilabfolgen entlang [100]. Mit Hilfe der Substrukturraumgruppe für Scholzit (*Pbcn*) bzw. der für Parascholzit (*I2/c*) läßt sich jede der beiden Strukturen aus dem hier angegebenen Atomparametersatz und den jeweils einzusetzenden Röntgendaten entwickeln.

Danksagung. Wir danken den Herren Bauernfeind aus Weiden und Erich Keck aus Etzenricht für die Bereitstellung des Probenmaterials; das Diffraktometer wurde am Kernforschungszentrum Karlsruhe gebaut; die Strukturberechnungen und die Anfertigung der Zeichnungen erfolgten mit dem Programmpaket XTAL (Hall und Stuart, 1993).

Literatur

- Bartl, H.; Schuckmann, W.: Zur Intensitätsabschätzung schwacher Röntgeneinkristallreflexe: ein Profilkorrekturverfahren. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **312** (1982) 19–21.
- Brown, I. D.; Shannon, R. D.: Empirical bond-strength-bond-length curves for oxides. *Acta Crystallogr.* **A29** (1973) 266–282.
- Corbridge, D. E. C.: Phosphorus. Elsevier, Amsterdam 1978.
- Hall, S. R.; Stuart, J. M. (eds): XTAL3.2 – System of crystallographic programs. University of Western Australia and University of Maryland, 1993.
- Hill, R. J.; Johnson, J. E.; Jones, J. B.: Scholzite and other phosphate minerals from Reaphook Hill, South Australia. *N. Jb. Mh.* (1973) 1–8.
- Hill, R. J.; Milnes, A. R.: Phosphate minerals from Reaphook Hill, Flinders Ranges, South Australia. *Mineral. Mag.* **39** (1974) 684–695.
- Lehmann, M. S.; Larsen, F. K.: A method for location of the peaks in stepscan-measured Bragg reflexions. *Acta Crystallogr.* **30** (1974) 580–584.
- Strunz, H.; Tennyson, Ch.: Kristallographie von Scholzit, $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. *Z. Kristallogr.* **107** (1956) 318–330.
- Sturman, B. D.; Rouse, R. C.; Dunn, P. J.: Parascholzite, a new mineral from Hagendorf, Bavaria, and its relationship to scholzite. *Am. Mineral.* **66** (1981) 843–851.
- Syntex Analytical Instruments, Inc. Cupertino, California, USA 1975.
- Taxer, K.: Structural investigations on scholzite. *Am. Mineral.* **60** (1975) 1019–1022.
- Taxer, K.: Order-disorder and polymorphism of scholzite. *Z. Kristallogr.* **198** (1992) 239–255.
- Taxer, K.: Kristallstrukturbestimmung des Minerals Scholzit, $\text{CaZn}_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Dissertation D83, Technische Universität Berlin 1970.