

Verfeinerung der Kristallstruktur des Minerals Claudetit, As_2O_3 („Claudetit I“)

Von

Franz Pertlik

Institut für Mineralogie und Kristallographie,
Universität Wien, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 1. Juli 1977)

*Refinement of the Crystal Structure of the Mineral Claudetite,
 As_2O_3 ("Claudetite I")*

The mineral claudetite crystallizes monoclinic ($a_0 = 5.25$, $b_0 = 12.99$, $c_0 = 4.53 \text{ \AA}$, $\beta = 93.88^\circ$; $Z = 4$) with space group $P\bar{2}_1/n\text{-C}_{2h}^5$. For 680 independent x-ray intensities, collected on a Weissenberg-type diffractometer, an R-factor of 4.9% was obtained. The AsO_3 -groups of the structure are connected by common oxygen corners in two dimensions forming puckered layers $\frac{2}{\infty} \text{As}_2\text{O}_3$.

Einleitung

Das erste Vorkommen eines nicht kubischen Arsentrioxides als Mineral beschrieb *Claudet*¹ von der Grube San Domingos in Portugal. In der Folge wurde dieses neue Mineral von *Dana*² zu Ehren von *Claudet* mit dem Namen „Claudetit“ belegt. Den monoklinen Charakter dieser Verbindung erkannten erstmals *Des Cloiseaux*³ und *Schmidt*⁴. *Buerger*⁵ bestimmte an natürlichem Material aus Jerome, Arizona, mittels Weissenbergaufnahmen erstmals Gitterkonstanten und Raumgruppe. Die erste Bestimmung der Kristallstruktur führten unabhängig voneinander *Frueh*⁶ an natürlichem sowie *Becker et al.*^{7, 8} an synthetischem Claudetit durch.

Ältere Synthesevorschriften für Claudetit sind bei *Hintze*⁹ zusammengestellt. *Becker et al.*^{7, 10} erhielten bei ihrer Synthese neben Claudetit eine weitere monokline As_2O_3 -Modifikation, die von diesen Autoren „Claudetit II“ genannt wurde und als Mineral nicht bekannt ist. Um Verwechslungen zu vermeiden, bezeichneten diese Autoren die natür-

lich vorkommende Modifikation als „Claudetit I“. Diese Bezeichnung wird in der vorliegenden Arbeit beibehalten.

Während der Strukturtyp von Claudetit II von Becker et al.¹⁰ bestimmt und von Pertlik¹¹ verfeinert wurde, liegen für Claudetit I nur die Strukturanalysen von Frueh⁶ sowie von Becker et al.^{7, 8} vor. Da in diesen beiden Arbeiten die Atomanordnung im Prinzip gleich ist, die Unterschiede in den einzelnen Atomabständen jedoch bis zu 10% betragen, erschien eine Verfeinerung dieser Struktur angezeigt.

Experimentelles

Für die vorliegende Arbeit stand kein natürlicher Claudetit I zur Verfügung, so daß ein hydrothermal synthetisierter Kristall (Pertlik¹¹) zur Strukturverfeinerung herangezogen werden mußte. Dieser Kristall war unverzwilligt und hatte die Dimensionen $60 \times 20 \times 60 \mu$. Die in dieser Arbeit neu bestimmten Werte für die Gitterkonstanten sind in Tab. 1

Tabelle 1. Gitterkonstanten von Claudetit I in Å, Winkel in °, nach

	a_0	b_0	c_0	β
Buerger ⁵	5,25	12,87	4,54	93°49'
Becker et al. ⁷	5,25	12,90	4,53	93°53'
Diese Arbeit	5,25(1)	12,99(1)	4,53(1)	93°53(20)'

jenen Werten gegenübergestellt, die von Buerger⁵ bzw. von Becker et al.⁷ gefunden wurden. Die von diesen Autoren bestimmten systematischen Auslösungsbedingungen, die der Raumgruppe $P\bar{2}_1/n\text{-C}_2^5$ entsprechen, konnten bestätigt werden.

Zur Ermittlung der Reflexintensitäten diente ein automatisches Zweikreis-Diffraktometer (Stoe Stadi 2). Im ω -Scan, Scan-Bereich 1—3°, Integralmessung, wurden mit MoK α -Strahlung (Graphit-Monochromator) 680 Reflexintensitäten vermessen. Die Standardabweichungen wurden aus den Zählraten errechnet und Reflexe mit $I \leq 2 \sigma_I$ als nicht beobachtet gewertet. Sämtliche Daten wurden für Lorentz- und Polarisationseffekte korrigiert, auf eine Absorptionskorrektur jedoch auf Grund der Größe des Kristalles verzichtet.

Für die Verfeinerung der Kristallstruktur wurden 492 beobachtete Reflexe herangezogen. Für die große Zahl von 188 Reflexen mit $I \leq 2 \sigma_I$, die somit als nicht beobachtet gewertet wurden, ist vor allem das geringe Volumen des verwendeten Einkristalles verantwortlich.

Verfeinerung der Struktur

Eine dreidimensionale F_0 -Fouriersummaration, F_0 mit den Vorzeichen, die aus einer Strukturfaktorrechnung mit dem As-Atom (Ortsparameter nach Frueh⁶) erhalten wurden, zeigte die Lage aller O-Atome. Die Ortsparameter dieser O-Atome stimmten gut mit den von Frueh⁶ bestimmten Werten überein. Die Verfeinerung der Ortsparameter wurde sodann nach der Methode der kleinsten Quadrate, volle Matrix, ausgehend von diesen Para-

Tabelle 2. *Ortsparameter für Claudetit I. In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle. Alle Atome auf Punktlage 4 (e)*

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{iso}
As (1)	0,2577 (4)	0,1017 (2)	0,0423 (4)	0,55 ^a
As (2)	0,3584 (4)	0,3504 (2)	0,0043 (4)	0,65 ^a
O (1)	0,4353 (23)	0,2190 (10)	0,0624 (25)	1,2 (2)
O (2)	0,6613 (22)	0,3975 (10)	0,1513 (27)	1,4 (2)
O (3)	0,9608 (23)	0,1381 (10)	0,1452 (26)	1,2 (3)

$$\text{a } B_{\text{iso}} = B_{11} + B_{22} + B_{33}/3.$$

Anisotrope Temperaturparameter

$$ATF = \exp [- (h^2 \beta_{11} + \dots + 2hk\beta_{12} + \dots)]$$

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
As(1)	0,0073 (8)	0,0006 (1)	0,0048 (9)	0,0004 (3)	— 0,0028 (7)	0,0003 (7)
As(2)	0,0068 (8)	0,0011 (1)	0,0056 (9)	0,0001 (3)	— 0,0010 (7)	0,0007 (3)

Ortsparameter nach

a Frueh⁶

b Becker et al.^{7, 8}. In letzterer Arbeit sind die Ortsparameter entsprechend der Strukturbestimmung nach Frueh transformiert.

Atom		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
As (1)	a)	0,258	0,102	0,040
	b)	0,250	0,101	0,0
As (2)	a)	0,363	0,352	0,007
	b)	0,335	0,351	0,0
O (1)	a)	0,45	0,22	0,03
	b)	0,432	0,219	0,085
O (2)	a)	0,62	0,41	0,18
	b)	0,631	0,408	0,124
O (3)	a)	0,95	0,16	0,13
	b)	0,952	0,156	0,124

metern, durchgeführt. In drei Verfeinerungszyklen mit isotropen Temperaturparametern für alle Atome und vier folgenden Zyklen mit anisotropen Temperaturparametern für die As-Atome trat für die als beobachtet gewerteten Reflexe Konvergenz ein. Der resultierende R-Wert (mit σ -Wichtung) für die beobachteten Reflexe beträgt 4,8%, für alle 680 Reflexe 4,9%*. Ein Versuch der Strukturverfeinerung mit anisotropen Temperaturparametern auch für die O-Atome brachte keine Verbesserung des R-Wertes. Da des

* Die Tabelle für beobachtete und berechnete Strukturfaktoren kann beim Autor angefordert werden.

weiteren für diese Faktoren auf Grund hoher Standardabweichungen nur geringe Signifikanz gegeben war, wurde auf ihre Einführung verzichtet. Die in dieser Strukturverfeinerung gefundenen Ortsparameter sind in Tab. 2 zusammen mit jenen Werten angeführt, die von *Frueh*⁶ sowie von *Becker et al.*^{7, 8} bestimmt wurden. Weiters sind die Komponenten der anisotropen Temperaturparameter der As-Atome angeführt.

Tabelle 3. *Interatomare Abstände (Å) und Winkel (°) und deren Abweichungen (in Klammern), errechnet aus den Standardabweichungen der Atomkoordinaten*

$$\begin{aligned} \text{As (1)}-\text{O (1)} &= 1,79 (1) \\ \text{O (2)} &= 1,81 (1) \\ \text{O (3)} &= 1,72 (1) \end{aligned}$$

$$\text{Mittel} = 1,773$$

$$\begin{aligned} \text{As (2)}-\text{O (1)} &= 1,77 (1) \\ \text{O (2)} &= 1,79 (1) \\ \text{O (3)} &= 1,75 (1) \end{aligned}$$

$$\text{Mittel} = 1,771$$

$$\begin{aligned} \text{O (1)}-\text{O (2)} &= 2,73 (2) \\ \text{O (3)} &= 2,75 (2) \\ \text{O (2)}-\text{O (3)} &= 2,58 (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{O (1)}-\text{O (2)} &= 2,62 (2) \\ \text{O (3)} &= 2,66 (2) \\ \text{O (2)}-\text{O (3)} &= 2,50 (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{O (1)}-\text{As (1)}-\text{O (2)} &= 98,9 (6) \\ \text{O (3)} &= 103,3 (6) \\ \text{O (2)}-\text{As (1)}-\text{O (3)} &= 93,7 (6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{O (1)}-\text{As (2)}-\text{O (2)} &= 94,9 (6) \\ \text{O (3)} &= 98,0 (6) \\ \text{O (2)}-\text{As (2)}-\text{O (3)} &= 89,7 (6) \end{aligned}$$

Umgebung der Sauerstoffe:

$$\begin{aligned} \text{As (1)}-\text{O (1)}-\text{As (2)} &= 134,6 (5) \\ \text{As (1)}-\text{O (2)}-\text{As (2)} &= 123,3 (5) \\ \text{As (1)}-\text{O (3)}-\text{As (2)} &= 127,9 (5) \end{aligned}$$

Diskussion der Struktur

In Tab. 3 sind die interatomaren Abstände und Winkel im Claudeit I zu finden. Die zwei kristallographisch verschiedenen As-Atome werden je einseitig von drei Sauerstoffen umgeben. Diese trigonalen AsO_3 -Pyramiden, mit dem As-Atom an der Pyramidenspitze, verknüpfen sich weiters über Ecken (O-Atome) zu stark gewellten Schichten (Abb. 1) parallel (010). Sämtliche As—O-Abstände in diesen AsO_3 -Pyramiden sind $< 1,9 \text{ \AA}$, weitere O-Atome sind erst in einem Abstand $> 2,8 \text{ \AA}$ zu finden. Alle Atomabstände zwischen den gewellten As_2O_3 -Schichten sind größer als $3,0 \text{ \AA}$. Dieser relativ große Abstand und die daraus resultierende geringe chemische Wechselwirkung zwischen Atomen zweier Schichten erklärt auch die gute Spaltbarkeit dieses Minerals parallel zu diesen Schichten.

Die einzelnen As—O-Abstände liegen zwischen 1,72 und 1,81 Å, die As—O—As-Winkel zwischen 123,3 und 134,6° und die O—As—O-Winkel zwischen 89,7 und 103,3°. Da jedes As-Atom an drei Sauerstoffe und jedes O-Atom an zwei Arsen gebunden ist, ergeben sich nach *Pauling*¹² einerseits an den zwei As-Atomen, andererseits an den drei

O-Atomen jeweils gleiche Bindungsstärken. Auf Grund dieser Tatsache ist zu erwarten, daß sämtliche As—O-Abstände und weiters auch die As—O—As-Winkel sowie die O—As—O-Winkel gleich groß sind. Die

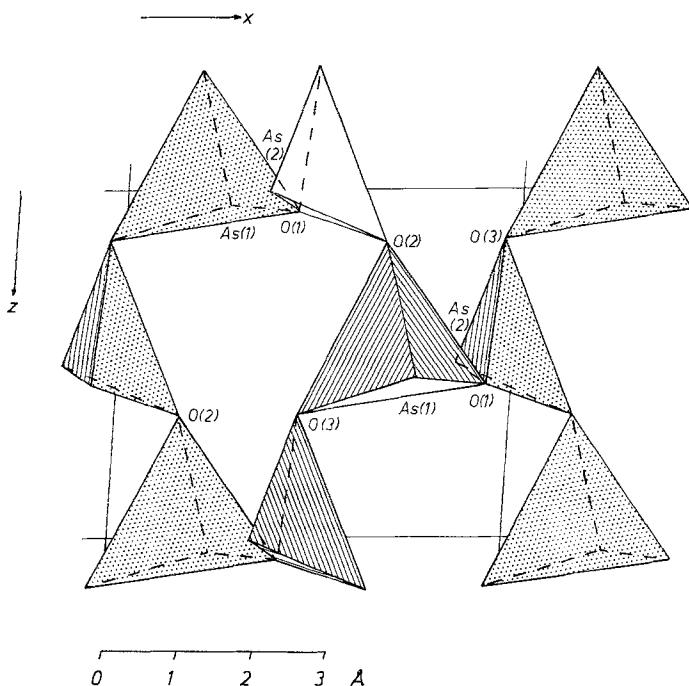


Abb. 1. Verknüpfung der (AsO₃)-Polyeder zu gewellten Schichten parallel (010). Projektionen einer einzelnen Schicht auf (010)

einzelnen vergleichbaren Bindungslängen und Bindungswinkel sind jedoch signifikant verschieden (Tab. 4). Da Unterschiede im Charakter der einzelnen As—O-Bindungen nicht anzunehmen sind, könnten sterische Effekte für diese Unterschiede verantwortlich sein.

Für die Hilfe beim Maschinrechnen danke ich Frl. Dr. H. Effenberger und den Herren Dr. R. Fischer und Dr. K. Mereiter. Rechenprogramme von R. Fischer, K. Mereiter, H. G. von Mertens und C. T. Prewitt wurden verwendet. Sämtliche Berechnungen wurden am Interfakultären Rechenzentrum der Universität Wien durchgeführt*.

* Die Untersuchung wurde vom „Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung“ (Projekt Nr. 3461) unterstützt.

Literatur

- ¹ *F. Claudet*, J. chem. Soc. **21**, 179 (1868).
- ² *J. D. Dana*, A system of mineralogy, 5. Aufl., S. 796. New York: Wiley. 1868.
- ³ *M. des Cloiseaux*, Bull. soc. franç. Min. **10**, 303 (1887).
- ⁴ *A. Schmidt*, Z. Krist. **14**, 573 (1888).
- ⁵ *M. J. Buerger*, priv. comm. to: The system of mineralogy of *James D. Dana*, 7. Aufl., Vol. I, S. 545—547. New York: Wiley. 1941.
- ⁶ *A. J. Frueh, jr.*, Amer. Min. **36**, 833 (1951).
- ⁷ *K. A. Becker, K. Plieth und I. N. Stransky*, Z. anorg. Chem. **266**, 293 (1951).
- ⁸ *K. A. Becker, K. Plieth und I. N. Stransky*, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 92 (1952).
- ⁹ *C. Hintze*, Handbuch der Mineralogie, I/2, S. 1230—1233. Leipzig: Veit & Comp. 1898.
- ¹⁰ *K. A. Becker, K. Plieth und I. N. Stransky*, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 297 (1954).
- ¹¹ *F. Pertlik*, Mh. Chem. **106**, 755 (1975).
- ¹² *L. Pauling*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 1010 (1929).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. F. Pertlik
*Institut für Mineralogie
 und Kristallographie
 Universität Wien
 Dr.-Karl-Lueger-Ring 1
 A-1010 Wien
 Österreich*