

**NEUBERECHNUNG DER KRISTALLSTRUKTUR VON NATÜRLICHEM UND
SYNTHETISCHEM MONOKLINEN Ag_3AsS_3 (= XANTHOKON) NEBST EINER
DISKUSSION ZUR SYMMETRIE**

von

Johanna Rosenstingl und Franz Pertlik⁺

(eingelangt am 4.6.1993, angenommen am 2.7.1993)

Zusammenfassung

Eine Neuberechnung der Kristallstruktur des Minerals Xanthokon, Ag_3AsS_3 [$a = 12.02(1)$, $b = 6.262(1)$, $c = 17.08(1)$ Å, $\beta = 110.9(1)^\circ$, $Z = 8$] mittels Röntgendaten, gemessen an natürlichen und synthetischen Einkristallen ergab, daß sich in gleicher Weise in beiden Kristallstrukturen für die Position eines Ag-Atoms [Ag(3)] in der Raumgruppe C2/c hohe, extrem anisotrope Temperaturkoeffizienten berechnen. Eine Reduzierung der Symmetrie von Raumgruppe C2/c nach Cc - und somit Aufspaltung der Atomposition Ag(3) in zwei voneinander unabhängige Lagen - ergab keine signifikante Änderung der Anisotropie für diese beiden Atomlagen. Strukturfaktorberechnungen in der Raumgruppe C2/c zeigten weiters, daß mindestens drei Atompositionen unterschiedlicher Elektronendichte zu einer Beschreibung dieser Anisotropie notwendig sind. Dieses Phänomen der Position Ag (3) in der Struktur des Xanthokons stellt eine lokale Verletzung der Symmetrie (Lagefehlordnung) dar.

Einleitung

Erstmals wird das Mineral Xanthokon - sein Name setzt sich aus den griechischen Worten für hochgelb und Pulver zusammen - durch BREITHAUPT (1840) erwähnt, von dem es in wenigen Kristallen auf einer im Jahre 1797 auf der Grube Himmelsfürst bei Erbsdorf (Sachsen) aufgesammelten Stufe von Arsensilberblende (= Proustit) wahrgenommen wurde.

Die Beschreibungen physikalischer und kristallographischer Untersuchungen an diesem neuen Mineral finden sich in einem weiteren Artikel BREITHAUPTS (1845), die Aufstellung einer chemischen Formel anhand von Analysenwerten erfolgte

⁺ Johanna Rosenstingl und Prof.Dr. Franz Pertlik
Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien
Dr. Karl Lueger-Ring 1, A-1010 Wien

durch PLATTNER (1845). Nach diesem Autor hat das Mineral Xanthokon qualitativ den gleichen Stoffbestand und quantitativ das gleiche Verhältnis Ag:As wie Proustit. Lediglich der Schwefelgehalt des Xanthokons wird als geringfügig höher angegeben als der des Proustits.

Hydrothermalsynthesen diverser Silber-Thioarsenite inklusive jener des Xanthokons werden erstmals von PEACOCK (1947) beschrieben (vgl. auch BELAND, 1948). Eine Zusammenfassung und Gegenüberstellung der Eigenschaften der Minerale Xanthokon und Pyrostilpnit (= Ag_3SbS_3) bezüglich Morphologie, Optik im Bereich des sichtbaren Lichtes, Zellmetrik und Röntgenpulverdaten findet sich bei PEACOCK (1950).

Die Kristallstruktur des Xanthokons an natürlichem Material bestimmten ENGEL & NOWACKI (1968) anhand von Röntgeneinkristalldaten. Bereits in der Arbeit dieser Autoren wird erwähnt (wörtliches Zitat): "Die Temperaturkoeffizienten der Ag sind gross und stark anisotrop (grosse Schwingungsamplituden normal zur Ebene der drei koordinierten S)".

Im Rahmen von Untersuchungen des Systems Ag-As-S in alkalischem Milieu (AUERNHAMMER et al., 1993; ROSENSTINGL & PERTLIK, 1993) konnten im Temperaturbereich 380 K – 500 K unter anderem auch nichtverzwillingte Einkristalle von Xanthokon synthetisiert werden, die eine Neubearbeitung der Kristallstruktur an diesem Material ermöglichten.

Experimentelles

Röntgenographisch vermeßbare Einkristalle von Xanthokon können neben Kristallen von Proustit (trigonales Ag_3AsS_3) aus elementarem Ag, As und S im Molverhältnis 3:1:10 in alkalischer Lösung (1 n Natronlauge) in einem Teflonautoklaven bei etwa 470 K (Sättigungsdampfdruck) synthetisiert werden. Die auftretenden Xanthokonkristalle sind hellgelb, durchsichtig, mit einer Längserstreckung von etwa 0,3 mm, die beobachteten Kristallformen sind von ROSENSTINGL & PERTLIK (1993) beschrieben worden.

Die "Qualität" mehrerer ausgewählter synthetischer Kristalle wurde mittels Schwenk- und Weissenberg-Filmaufnahmen röntgenographisch untersucht. Vor allem wurde kritisch auf eine Verletzung der Symmetrie und/oder der Zentrierung der möglichen Raumgruppen sowie auf eine Vervielfachung der Gitterkonstanten geachtet. Obige Untersuchungen wurden vor allem im Hinblick auf eine mögliche Ordnung einer aufgespaltenen Ag-Atomposition durchgeführt (vgl. Teil Diskussion, diese Arbeit). Es konnten jedoch alle bei ENGEL & NOWACKI (1968) angegebenen Werte bezüglich der Metrik auch an synthetischem Material bestätigt werden.

Die wichtigsten Daten, betreffend die Messung der Röntgenintensitäten, sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Anhand der Strukturberechnung mit Röntgenintensitäten von synthetischem Xanthokon stellte sich heraus, daß die Belegung einer Atomposition [Ag(3) nach ENGEL & NOWACKI, 1968] nur bei extremer

Anisotropie des dreiachsigen Ellipsoids, welches zur Beschreibung eventueller Schwingungen herangezogen wird, eine weitestgehende Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten ergibt. Da diese Anisotropie einerseits auf eine mögliche Aufspaltung dieser Atomposition in mehrere Maxima unter Beibehaltung der Zentrosymmetrie (Lagefehlordnung) hindeuten kann, andererseits aber auch eine Symmetrierniedrigung nach der Raumgruppe Cc zu berücksichtigen ist, wurden die weiteren Berechnungen in zwei parallelen Wegen durchgeführt.

Tab. 1. Kristalldaten, Meßbedingungen der Röntgenbeugungsintensitäten und R-Werte der Strukturverfeinerung von synthetischem Xanthokon, Ag_3AsS_3 .

$a = 12.02(1) \text{ \AA}$	$\beta = 110.9(1)^\circ$
$b = 6.262(1) \text{ \AA}$	$Z = 8$
$c = 17.08(1) \text{ \AA}$	RG: C2/c
Gemessene Reflexe: $(\pm h, \pm k, \pm l) : 5723$	
Symmetrieunabhängige Reflexe: 2501	
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$: 1438	
R-Wert/Rw-Wert; $w = [\sigma(F_o)]^{-2}$: 0.048/0.043	
Anzahl der Variablen: 82	

Vierkreis-Diffraktometer AED2 (Stoe & Cie, Darmstadt); Mo $K\alpha$ -Strahlung; Graphitmonochromator.

Weg eins zeigte, daß diese Anisotropie rechnerisch sehr gut anhand eines Strukturmodells beschrieben werden kann, in dem unter Beibehaltung der Raumgruppe C2/c eine Aufspaltung der Atomposition $\text{Ag}(3)$ in mindestens drei Maxima, unterschiedlicher Besetzungsdichte, zugelassen wurde. Aus diesem Grund ist auch nicht verwunderlich, daß Weg zwei, eine Strukturberechnung in Raumgruppe Cc mit Aufspaltung aller Atomlagen in nur zwei diskrete Positionen, zu keinem klaren Ergebnis führte. Nach wie vor weisen die zwei nun getrennten Positionen des Atoms $\text{Ag}(3)$ extreme Anisotropien auf. Die logische Konsequenz, eine weitere Erniedrigung der Symmetrie und/oder eine weitere Aufspaltung der Atomlagen, konnte jedoch aufgrund hoher Korrelationen der Ortsparameter rechnerisch nicht sinnvoll durchgeführt werden.

In Tab. 2 sind die berechneten Atomkoordinaten sowie die anisotropen Temperaturparameter (Raumgruppe C2/c) für synthetischen Xanthokon ohne Aufspaltung für Position $\text{Ag}(3)$ angeführt. Zu bemerken ist, daß die Aufspaltung der Ortsparameter aller Atome in Raumgruppe Cc im Vergleich zu C2/c im Mittel nur $0,11 \text{ \AA}$ beträgt (maximaler Wert: $0,15 \text{ \AA}$).

Tab. 2. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter [ATF = $(-2\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^*)$, U_{ij} in $\text{\AA}^2 \times 10^4$] für synthetischen Xanthokon. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ag(1)	0,1421(1)	0,0329(2)	0,2171(1)	690(7)	794(10)	399(6)	-92(5)	64(2)	-27(3)
Ag(2)	0,0641(1)	0,9403(2)	0,4388(1)	510(6)	749(9)	494(6)	141(5)	55(2)	-64(2)
Ag(3)	0,3603(1)	0,0463(2)	0,1373(1)	346(5)	401(7)	1350(13)	-11(5)	8(2)	-2(2)
As	0,3577(1)	0,0559(2)	0,4288(1)	251(4)	226(5)	279(5)	-16(3)	34(1)	-9(2)
S(1)	0,1635(2)	0,1934(5)	0,0846(2)	281(11)	210(13)	376(15)	-25(8)	2(4)	-11(4)
S(2)	0,4255(2)	0,1399(5)	0,3258(2)	292(12)	362(16)	360(14)	13(10)	3(4)	1(5)
S(3)	0,1658(2)	0,1436(5)	0,3599(2)	253(11)	230(13)	368(14)	8(8)	49(4)	14(4)

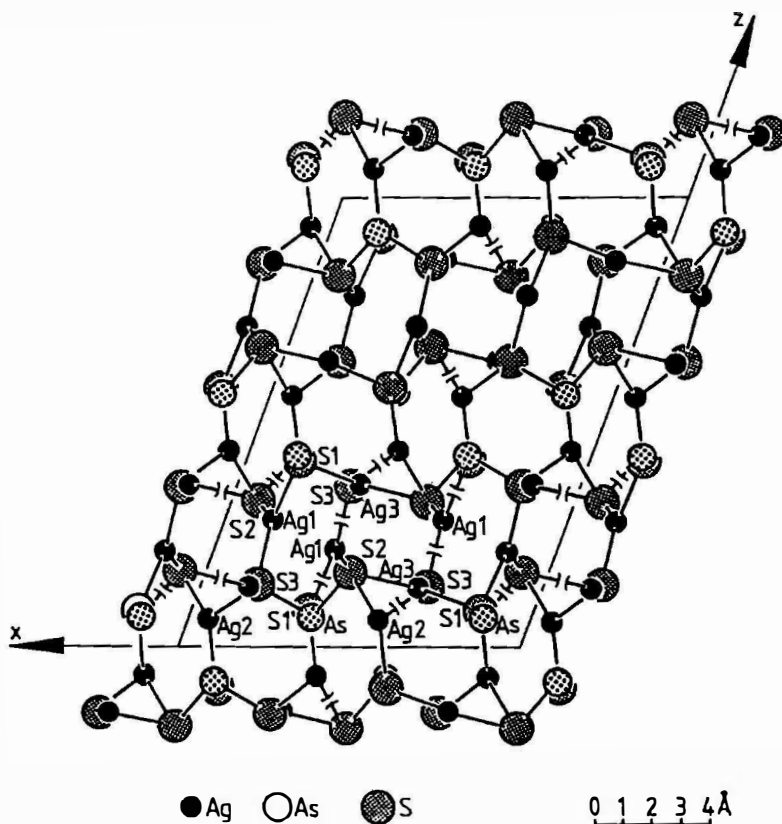


Abb. 1. Die Struktur des Xanthokons in einer Projektion parallel [010]. In den Polyedern um die Atome Ag und As sind jeweils nur die drei kürzesten Ag-S- bzw. As-S-Abstände eingezeichnet.

Um die Frage zu klären, ob eine derartige Anisotropie dieser Atomposition Ag(3) auch in der Struktur von natürlichem Xanthokon vorliegt, wurde eine Strukturverfeinerung an Xanthokon aus Freiberg/Sachsen durchgeführt. Das Ergebnis zeigte, daß innerhalb des doppelten Fehlers die an synthetischem Xanthokon angewandten Modelle auch an natürlichem Material zu einer befriedigenden Beschreibung herangezogen werden können. Da auch die übrigen zu einer Strukturbeschreibung notwendigen Atomparameter innerhalb des doppelten Fehlers ident sind mit den Parametern des synthetischen Kristalls, wird auf die Angabe dieser Werte für natürlichen Xanthokon verzichtet (Tab. 2).

Tab. 3. Interatomare Abstände [\AA] < 3.4 \AA und Winkel [$^\circ$] in der AsS_3 -Gruppe. Standardabweichungen in runden Klammern. Raumgruppe $C2/c$.

Ag(1) - Ag(2)	=	2,976(1)	Ag-Ag-Abstände		
- Ag(3)	=	3,360(1)	Ag(2) - Ag(3)	=	3,074(2)
			- Ag(2)	=	3,098(1)
			Ag-S-Abstände		
Ag(1) - S(1)	=	2,524(3)	Ag(2) - S(1)	=	2,479(3)
- S(2)	=	2,613(3)	- S(1')	=	2,960(2)
- S(2')	=	3,315(2)	- S(2)	=	2,783(3)
- S(3)	=	2,453(3)	- S(3)	=	2,471(2)
			Ag(3) - S(1)	=	2,499(2)
			- S(2)	=	2,493(2)
			- S(2')	=	3,086(3)
			- S(3)	=	2,543(3)
			Ag-S-Abstände und S-As-S-Winkel		
As - S(1)	=	2,281(3)	S(1) - As - S(2)	=	100,3(1)
- S(2)	=	2,249(3)	- S(3)	=	100,3(1)
- S(3)	=	2,251(2)	S(2) - As - S(3)	=	97,1(1)

Diskussion

Die wichtigsten interatomaren Abstände sowie die Bindungswinkel in der AsS_3 -Gruppe sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Unter Vernachlässigung der Aufspaltung der Position Ag(3) kann gesagt werden, daß die Änderungen in den Atompositionen gegenüber der Strukturbestimmung durch ENGEL & NOWACKI (1968) unerheblich sind. Daher sei auch auf eine ausführliche Beschreibung der Polyeder und deren Verknüpfung in drei Dimensionen auf diese Arbeit verwiesen. In Abb. 1 ist die Struktur des Xanthokons in einer Projektion wiedergegeben.

Durch die Möglichkeit der genaueren Messung der Röntgenintensitäten aufgrund der Weiterentwicklung von Einkristalldiffraktometern in den letzten fünfundzwanzig Jahren konnte jedoch die Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Daten gesteigert werden. Während ENGEL & NOWACKI (1968) einen R-Faktor für diese Übereinstimmung von 13% angeben, konnte dieser Faktor auf etwa 5% gesenkt werden (Tab. 1). Daher sind auch die Amplituden der Schwingung der Ag-Atome anhand der Neubestimmung mit größerer Signifikanz berechenbar. Es zeigt sich dadurch, daß die in der Erstbeschreibung der Struktur bereits angedeutete Anisotropie dieser Amplituden vor allem das Atom Ag(3) betrifft,

während Ag(1) und Ag(2) zwar eine große, aber mehr oder weniger isotrope Schwingung ausführen.

Bei näherer Betrachtung der Ag-Koordination fällt auf, daß Ag(1) und Ag(3) mit Ag-S < 3,0 Å fast planar von drei S-Atomen umgeben sind (Winkelsummen 359,9° und 359,6°). Ag(2) ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Während jedoch das Verhältnis der Hauptachsen der Schwingungsellipsoide für das Atom Ag(1) normal und parallel zur Ebene der drei S-Atome nur etwa 2:1 beträgt (gilt für die Beschreibung in C2/c und Cc), beträgt das Verhältnis für Ag(3) etwa 4:1 (für C2/c und Cc). Wie zu erwarten, zeigt das tetraedrisch koordinierte Atom Ag(2) die geringste Schwingungsanisotropie.

Tab. 4. Summe der Bindungsstärken S an den Metallatomen, berechnet nach $S = \sum_i \exp[(r_0 - r_i)/0.37]$ mit $r_0(\text{Ag-S}) = 2.119$ und $r_0(\text{As-S}) = 2.272$ nach BROWN & ALTERMATT (1985), Raumgruppe C2/c.

Ag(1) - S(1):	0,335	Ag(2) - S(1):	0,378	Ag(3) - S(1):	0,358	As-S(1):	0,976
- S(2):	0,263	- S(1'):	0,103	- S(2):	0,364	-S(2):	1,064
- S(2'):	0,040	- S(2):	0,166	- S(2'):	0,073	-S(3):	1,058
- S(3):	0,405	- S(3):	0,386	- S(3):	0,318		
	-----		-----		-----		-----
	1,043		1,033		1,113		3,098

Die Anisotropie vom Atom Ag(3) findet auch ihren Ausdruck in der Summe der Bindungsstärken (Tab. 4). Der stark erhöhte Wert für Atom Ag(3) (in C2/c) würde bei Herausrücken des Atoms aus der rechnerisch ermittelten Lage und somit einer weiteren Entfernung von der S-Atomenebene, sofort einen kleineren Wert annehmen, da sich dadurch die Abstände Ag-S vergrößern.

Zu bemerken ist, daß bei Fehlordnungen einzelner Positionen von Atomen oder Atomgruppen (Lagefehlordnung) die Symmetrie des geordneten Strukturgerüsts zu Berechnung und nachfolgender Beschreibung der Gesamtstruktur herangezogen wird. Beispiele sind etwa die Strukturen des Minerals Leonit, $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (JAROSCH, 1985), oder jene von $\text{Cu}_7(\text{OH})_6(\text{TeO}_3)_2(\text{SO}_4)_2$ (PERTLIK & ZEMANN, 1988). Da nun in der Struktur des Xanthokons vergleichbare Verhältnisse vorliegen, besteht auch hier kein Grund, zur Strukturberechnung die Raumgruppe C2/c zu verlassen.

Treten Ordnungsphänomene in bezug auf solche Lagefehlordnungen partiell auf, äußern sich diese in einer Vergrößerung der Zellmetrik oder Änderung der Symmetrie. Als Beispiel sei etwa die Struktur des Nealits, $\text{Pb}_4\text{Fe}(\text{AsO}_3)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PERTLIK & SCHNORRER, 1993), angeführt.

Die Frage, ob die auftretende Fehlordnung statistischer und dynamischer Art ist, kann anhand der vorliegenden Daten nicht beantwortet werden. Zu ihrer Klärung könnten Beugungsexperimente mit thermischen Neutronen beitragen, diese sind

jedoch aufgrund der Größe sowohl der synthetischen als auch der natürlichen Kristalle von Xanthokon praktisch nicht durchführbar.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien unterstützt.

Literatur

- AUERNHAMMER, M., EFFENBERGER, H., IRRAN, E., PERTLIK, F., ROSENSTINGL, J. (1993): Synthesis and crystal structure determination of $(\text{NH}_4)\text{Ag}_2\text{AsS}_4$, a further chalcopyrite type compound. - J. Solid. State Chem., im Druck.
- BELAND, R. (1948): Synthesis of some sulfarsenites of silver in alkali sulfide solutions. - Econ. Geol., 43, 119 - 132.
- BREITHAUPT, A. (1840): Xanthokon, ein neues Glied der Ordnung der Blenden. - Journ. prakt. Chem., 20, 67 - 69.
- BREITHAUPT, A. (1845): Mineralogische Untersuchung des Xanthokons. - Ann. Phys. Chem., 64, 272 - 274.
- BROWN, J. D., ALTERMATT, D. (1985): Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database. - Acta Cryst., B41, 244 - 247.
- ENGEL, P., NOWACKI, W. (1968): Die Kristallstruktur von Xanthokon, Ag_3AsS_3 . - Acta Cryst., B24, 77 - 81.
- JAROSCH, D. (1985): Kristallstruktur des Leonits, $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. - Z. Kristallogr., 173, 75 - 79.
- PEACOCK, M. A. (1947): Artificial proustite and xanthoconite. - Univ. Toronto Studies, Geol. Ser., 51, 85 - 87.
- PEACOCK, M. A. (1950): Studies of mineral sulpho-salts: XV. Xanthoconite and pyrostilpnite. - Min. Mag., 29, 346 - 358.
- PLATTNER, C. F. (1845): Chemische Untersuchung des Xanthokons von der Grube Himmelsfürst Feldgrube. - Ann. Phys. Chem., 64, 275 - 280.
- PERTLIK, F., SCHNORRER, G. (1993): A re-appraisal of the chemical formula of nealite, $\text{Pb}_4\text{Fe}(\text{AsO}_3)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, on the basis of a crystal structure determination. - Mineral. Petrol., im Druck.
- PERTLIK, F., ZEMANN, J. (1988): Die Kristallstruktur von $\text{Cu}_7(\text{OH})_6(\text{TeO}_3)_2(\text{SO}_4)_2$. - Mh. Chemie, 119, 311 - 317.
- ROSENSTINGL, J., PERTLIK, F. (1993): Ein Beitrag zum System Ag-As-S unter hydrothermalen Bedingungen (380 K - 500 K) und alkalischem Milieu. - Beiheft 1 zum European Journal of Mineralogy, 5, im Druck.