

STRUKTURUNTERSUCHUNG UND KRISTALLCHEMIE DES NEUEN MINERALS
 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$ SOWIE EINIGER ISOTYPER SYNTHETISCHER
ANTIMONATE $\text{Me}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3)_6[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Cu}$)

von

A. Friedrich, M. Wildner & E. Tillmanns

MinPet 98

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

Nachdem PAULING (1933) $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$ als korrekte Strukturformel für ein erstmals von HEFFTER (1852) synthetisiertes Magnesium-Antimonat postuliert hatte, veröffentlichte BEINTEMA (1936) einen ersten Strukturvorschlag für diese Verbindung in der Raumgruppe $P\bar{3}1m$ mit $a = 16.079$ und $c = 9.841$ Å. Vor wenigen Jahren konnte S. MEYER auch natürlich vorkommende Kristalle dieser chemischen Zusammensetzung im ehemaligen Bergbauggebiet von Brandholz-Goldkronach (NO-Bayern), am Westrand des Fichtelgebirges, auffinden. Im Brandholz-Goldkronacher Revier treten hydrothermale Gold-Quarz-Gänge mit Vererzungen von Arsenkies, Pyrit und Antimonit auf. Die Kristalle von $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$ wurden als Folge der Verwitterung von Antimonit in der Oxidationszone der Lagerstätte neben anderen Verwitterungsprodukten (Antimonockern und -blüten) gebildet. Die Übereinstimmung dieses neuen Minerals mit der synthetischen Verbindung wurde mittels Einkristall- und Pulverröntgenbeugungsmethoden, Elektronenstrahlmikrosondenanalysen sowie thermogravimetrischen und infrarotspektroskopischen Untersuchungen überprüft. Natürliches $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$ wurde daraufhin als neues Mineral unter dem Namensvorschlag „Brandholzit“ an die IMA-Kommission für Neue Minerale und Mineralnamen eingereicht. Außerdem erfolgte die Darstellung und Charakterisierung des entsprechenden synthetischen Magnesium-Antimonats sowie der strukturell eng verwandten Verbindungen $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$ und $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3)_6[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$.

Kristalle des **natürlichen** $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$ erreichen einen Durchmesser von maximal 1.5 mm und zeigen einen tafeligen hexagonalen Habitus mit dominanten Formen $\{10\cdot10\}$ und $\{0001\}$. Sie sind farblos, durchsichtig, mit Glasglanz und weißem Strich. Ebenso wie bei den im folgenden beschriebenen Antimonaten ist keine Fluoreszenz zu beobachten, die Kristalle verhalten sich spröde, Spaltbarkeit fehlt und der Bruch ist muscheliger. Die Vickershärte von 60 kg/mm² entspricht einer Mohshärte von 2 - 3. Die Röntgendichte beträgt 2.605 g/cm³.

Aus wellenlängenabhängigen Messungen mittels Spindeltischimmersionsmethoden ergibt sich ein einachsig negativer optischer Charakter mit $n_{\omega} = 1.570(2)$ und $n_e = 1.569(2)$ bei 589 nm. Thermogravimetrische Analysen bestätigten einen Wasseranteil von 39 Gew.%, der mit dem theoretischen Wert sehr gut übereinstimmt.

Für die Strukturuntersuchung wurden Einkristallröntgenbeugungsintensitäten an einem Nonius Kappa CCD-Vierkreisdiffraktometer gemessen. $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$ kristallisiert isotyp zu dem von BONAZZI und MAZZI (1996) beschriebenen Mineral Bottinoit, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$, in der Raumgruppe $P3$ (statt $P\bar{3}1m$ nach BEINTEMA, 1936). Wie Bottinoit weisen die untersuchten Magnesium- und Kobalt-Kristalle eine Verzwilligung nach der Ebene $\{10\bar{1}0\}$ auf. Daraus folgt auch eine starke Pseudosymmetrie nach der Raumgruppe $P\bar{3}1m$ (und $P31m$). Die Gitterparameter des natürlichen Magnesium-Antimonats betragen $a = 16.114(1)$, $c = 9.863(1)$ Å und $V = 2217.9(1)$ Å³, $Z = 6$.

Die Strukturverfeinerung wurde mit dem Programm SHELXL97 auf F2 durchgeführt und konvergierte auf $R1 = 2.96$ %. Der Zwillingsanteil berechnete sich auf 15%.

Die Struktur wird von isolierten, regelmäßig ausgebildeten $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ - und $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaedern aufgebaut, die allein durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden. Der durchschnittliche Sb–O-Bindungsabstand stimmt mit 1.978 Å sehr gut mit dem aus der Summation der Ionenradien (SHANNON, 1976) erwarteten Wert von 1.98 Å überein. Hingegen liegt der mittlere Mg–O-Bindungsabstand von 2.055 Å etwas unter den kristallchemischen Erwartungen (z.B. BAUR, 1981).

Die Oktaeder sind in Schichten parallel zur Basisebene angeordnet und bilden eine abwechselnde Stapelung zweier unterschiedlicher Schichttypen. Ein Typ besteht nur aus $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ -Oktaedern, im anderen sind $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ -Oktaeder von jeweils sechs $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaedern umgeben. Es werden somit $\{[\text{Sb}(\text{OH})_6]_9\}^{9-}$ -Schichten und $\{[\text{Sb}(\text{OH})_6]_3[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_6\}^{9+}$ -Schichten unterschieden.

Das Fehlen einer ausgesprochenen Spaltbarkeit parallel zur Basis, welche man aufgrund des schichtigen Aufbaus vermuten würde, kann durch das Wasserstoffbrückenbindungssystem erklärt werden: Neben den zwischen benachbarten Oktaederschichten verlaufenden Brückenbindungen sind auch die Oktaeder innerhalb einer Schicht nur durch Wasserstoffbrücken verbunden. Die Hydroxylgruppen der reinen Antimonschicht bilden H-Brücken nur innerhalb dieser Schicht aus und gewährleisten damit deren Zusammenhalt. Die Sauerstoffdonatoren der zwischen den Schichten verlaufenden Wasserstoffbrückenbindungen gehören alle der gemischten Mg-Sb-Schicht an. Dort sind genug Wassermoleküle der $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaeder vorhanden, welche sowohl alle Brückenbindungen in der Schicht, als auch zusätzliche zwischen den Schichten bewirken. Die Sauerstoffatome der $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ -Oktaeder wirken als Donatoren für die weiteren Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den unterschiedlichen Schichten.

Synthetisches $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$ konnte in hexagonal tafelig ausgebildeten Kristallen bis zu 1.8 mm erhalten werden. Typisch sind auch rosettenförmige Aggregate. Weder die physikalischen Eigenschaften noch der strukturelle Aufbau weisen signifikante Unterschiede zum natürlichen Material auf. Die Gitterparameter betragen $a = 16.113(1)$, $c = 9.866(1)$ Å und $V = 2218.3(1)$ Å³. Der Zwillingsanteil wurde auf 48% verfeinert und der Residualwert konvergierte auf $R1 = 2.53$ %. Aufgrund einer schlechteren Qualität der Meßdaten konnten die Positionen der Wasserstoffatome nur unsicher bestimmt werden. Die mittleren Sb–O- und Mg–O-Bindungsabstände sind mit 1.983 Å bzw. 2.058 Å sehr ähnlich zu jenen des natürlichen Kristalls.

Von der Verbindung $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$ konnten nur wenige hexagonale $\{0001\}$ -Plättchen bis maximal 0.4×0.06 mm synthetisiert werden. Sie weisen eine blass orange-rosa Farbe auf und bilden neben rosettenförmigen Aggregaten oft Parallelverwachsungen nach (0001). Der optische Charakter ist einachsigt positiv mit $n_\omega = 1.589(2)$ und $n_e = 1.592(2)$. $\text{VHN} = 65 \text{ kg/mm}^2$, $D_x = 2.767 \text{ g/cm}^3$. Der Wasserverlust wurde aufgrund der geringen Probenmenge nicht bestimmt. Die Struktur ist (pseudo)isotyp zum Magnesium-Antimonat mit $a = 16.105(1)$, $c = 9.851(1) \text{ \AA}$ und $V = 2212.8(1) \text{ \AA}^3$. Die Verfeinerung konvergierte allerdings „nur“ auf $R1 = 4.88 \%$ und es verblieben hohe Restelektronendichten in der Nähe der Schweratome, die eine verlässliche Bestimmung der H-Positionen verhinderten. Der Zwillingsanteil wurde auf 35% verfeinert. Den strukturell gravierendsten Unterschied zum Mg-Antimonat stellt eine Verdrehung einiger auf speziellen Punktlagen befindlicher $\text{Sb}(\text{OH})_6$ -Oktaeder um ihre dreizähligen Achsen um bis zu 50° dar. Die durchschnittliche $\langle \text{Sb-O} \rangle$ -Bindungslänge von 1.979 \AA stimmt wiederum gut mit der Summe der Ionenradien überein, der $\langle \text{Co-O} \rangle$ -Abstand liegt mit 2.081 \AA jedoch deutlich unter dem statistisch erwarteten Wert (WILDNER, 1992).

Das synthetische $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3)_6[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$ kristallisiert bevorzugt mit hexagonal prismatischem Habitus bis 0.5 mm Durchmesser und weist aufgrund der eingebauten Kupferaminkomplexe eine intensiv dunkelblaue Farbe auf. Der Strich ist hellblau, $\text{VHN} = 70 \text{ kg/mm}^2$, $D_x = 2.607 \text{ g/cm}^3$ und der thermogravimetrisch gemessene Gewichtsverlust entspricht dem idealen von 35 %. Auch $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3)_6[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$ kristallisiert in der Raumgruppe $P3$ und wird von isolierten $\text{Sb}(\text{OH})_6$ - und $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3)_6$ -Oktaedern aufgebaut. Im Gegensatz zu den zuvor behandelten Strukturen ist die Elementarzelle um $2/3$ kleiner, die Gitterparameter sind $a = 9.416(1)$, $c = 10.223(1) \text{ \AA}$ und $V = 785.0(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. Dies könnte durch eine bis zu einem gewissen Grad statistische Anordnung der Schweratome und folglich durch eine unregelmäßige Verteilung der H_2O -, NH_3 - und OH -Gruppen verursacht sein. Möglicherweise liefert auch ein dynamischer oder statistisch verteilter statischer Jahn-Teller-Effekt des Cu^{2+} -Atoms einen Beitrag. In den Röntgenbeugungsbildern sind einige Unordnungsphänomene zu erkennen. Die Reflexe weisen eine unscharfe längliche Form entlang der Schichtlinien auf. Weiters treten nur wenige starke Reflexe, aber viele mit sehr geringer Intensität auf. Optisch sind Sanduhrstrukturen und Domänenbildungen an den Kristallen, sowie dementsprechende anomale Auslöschungen zu erkennen. Diese Beobachtungen wurden auch schon von BEINTEMA (1937) angestellt. Nach seinem Modell ist die Ursache dieser Phänomene in einer Verwachsung von Domänen zu finden. Die Strukturuntersuchungen befinden sich noch in Arbeit. Bisher konnte nur eine gemittelte Struktur gerechnet werden.

Literatur

- BAUR, W.H. (1981): Interatomic distance predictions for computer simulation of crystal structures. - Structure and bonding in crystals, Vol. II, Academic Press.
- BEINTEMA, J. (1936): On the crystal-structure of magnesium- and nickel antimonate. - Proc. Royal Acad. Amsterdam, 39, 241-252.
- BEINTEMA, J. (1937): Die Struktur einiger kristallisierter Antimonate. - Rec. Trav. Chim., 56, 931-967.
- BONAZZI, P., MAZZI, F. (1996): Bottinoite, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$: Crystal structure, twinning, and hydrogen bond model. - American Mineralogist, 81, 1494-1500.
- HEFFTER, L. (1852) - Pogg. Ann. 86, 418
- PAULING, L. (1933): The formulas of antimonite acid and the antimonates. - J. Am. Chem. Soc. 55, 1895-1900.
- WILDNER, M. (1992): On the geometry of $\text{Co}(\text{II})\text{O}_6$ polyhedra in inorganic compounds. - Z. Kristallogr. 202, 51-70.