

DIE MINERALGRUPPE DER ARSENITE

(As(III)-O-Verbindungen)

(mit einem Beitrag zur Kristallchemie)

von

F. PERTLIK

(Wien)

Einleitung

Das Element Arsen tritt in der Natur trotz eines mittleren Gehaltes der Lithosphäre von nur 1,5 bis 2 g/t in einer Vielzahl von Mineralen auf. Eine grobe Unterteilung der natürlich vorkommenden Arsen-Verbindungen ergibt folgende Gruppen (mit einigen zugehörigen Mineralen):

a) gediegen Arsen

b) Arsenide und Sulfarsenide:	FeAs_2	Lällingit
	FeAsS	Arsen kies

c) Arsensulfide:	As_2S_3	Auripigment
	As_4S_4	Realgar

d) Arsensulfosalze:	Ag_3AsS_3	Proustit
---------------------	---------------------------	----------

e) Arsenite:	CuAs_2O_4	Trippkeit
	$\text{Zn}_3(\text{AsO}_3)_2$	Reinerit

f) Arsenate:	$\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$	Olivenit
	$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Erythrin

Das Vorkommen von Arseniten ist im wesentlichen auf drei Lagerstätten beschränkt, und zwar das Binnatal in der Schweiz, das Bergslagen-Bergbauggebiet in Schweden und die Tsumeb-Mine in Südwestafrika. Von allen diesen Vorkommen kann angenommen werden, daß sich die Arsenite im Anschluß an Metamorphosevorgänge hydrothermal gebildet haben. Spezielle Zusammenfassungen über Mineralogie, Petrologie und Geologie dieser Vorkommen finden sich bei MOORE (1970b) über Bergslagen und bei GRAESER (1977) über das Binnatal. Über die Tsumeb-Mine wird in einem Sonderband der Zeitschrift MINERALOGICAL RECORD (1977) von verschiedenen Autoren eine detaillierte Beschreibung gegeben.

Als primäre Minerale, aus denen sich hydrothermal die Arsenite gebildet haben, treten in diesen Paragenesen sowohl verschiedenste Arsenide als auch Arsensulfide und Arsensulfosalze auf. In Tab. 1 sind die bis heute in der Natur gefundenen Ar-

senite angeführt, sowie das Vorkommen und die Stellung in einem kristallchemischen System.

Zur Synthese von Arseniten ist zu bemerken, daß unter hydrothermalen Bedingungen im Temperaturbereich von 100 bis 250 ° C, Dampfdruck der Komponenten, Trippkeit (PERTLIK, 1977a) und Reinerit in Kristallen bis zu 1 mm Kantenlänge gebildet werden. Diese Versuche wurden so durchgeführt, daß eine wässrige Aufschlämmung von As_2O_3 (Arsenolith) mit dem jeweiligen Oxid des Übergangselementes etwa zwei Tage in einer Reaktionsbombe erhitzt wurde. Somit kann die Feldbeobachtung, daß sich Arsenite vorwiegend hydrothermal gebildet haben, durch diese Laborversuche gut belegt werden.

Kristallchemie der Arsenite

Die Unterscheidung zwischen Arsenaten (As(V)-O-Verbindungen) und Arseniten (As(III)-O-Verbindungen) ist primär anhand einer chemischen Analyse möglich und geht somit auch aus der Kristallstruktur dieser Verbindungen hervor.

Da anzunehmen ist, daß in Arsenaten die fünf Außenelektronen der N-Schale hybridisiert sind, können diese Elektronen an gleichwertigen Bindungen anteilig werden, und es wird die Ausbildung regelmäßiger Koordinationspolyeder bevorzugt. Das fünfwertige Arsen (= Arsenate) bildet $[\text{AsO}_4]$ -Tetraeder (mittlerer As-O-Abstand 1,70 Å), oder in einigen Fällen auch $[\text{AsO}_6]$ -Oktaeder (mittlerer As-O-Abstand 1,81 Å). Beispiele für Verbindungen mit Arsen in [6]-Koordination sind: As_2O_5 (JANSEN, 1977) und $\text{BaH}_6\text{As}_4\text{O}_{14}$ (BLUM et al., 1977).

Im Gegensatz dazu sind in Arseniten von den fünf Außenelektronen des Arsens nur drei an Bindungen anteilig, während zwei Elektronen ("einsames Elektronenpaar") primär an Bindungen nicht beteiligt sind. Auf Grund dieses Elektronenpaares bilden sich in $\text{Asen}_3(\text{III})$ -Sauerstoffverbindungen stets einseitige Koordinationspolyeder der Form $(\text{AsO}_3)^{3-}$ aus. Diese Polyeder können als trigonale Pyramide beschrieben werden, mit dem Arsenatom an der Spitze und drei Sauerstoffatomen als Basis. Der Aufenthaltsort des "einsamen Elektronenpaares" ist an jener Seite des Arsenatoms am wahrscheinlichsten, die der Basis der Pyramide, gebildet aus den drei Sauerstoffatomen, gegenüberliegt. Der mittlere As-O-Abstand in diesen $[\text{AsO}_3]$ -Pyramiden beträgt 1,79 Å, der mittlere O-As-O-Winkel 96°, so daß sich O-O-Abstände in der Basis von 2,66 Å ergeben.

Die Untersuchungen an Kristallstrukturen von Arseniten zeigen, daß $[\text{AsO}_3]$ -Pyramiden die Tendenz aufweisen, über gemeinsame Sauerstoff, d. h. über As-O-As-Bindungen (As-O-Abstand jeweils 1,79 Å) Verknüpfungen zu Bauelementen wie Ringen, Ketten und Schichten einzugehen. Die bekannten Strukturen von Arseniten lassen sich somit, ähnlich wie z. B. die Silikate, zusammenfassen.

a) Inselarsenite

In diesen Verbindungen geht jeder Sauerstoff einer $[\text{AsO}_3]$ -Pyramide, neben Bindungen zu anderen Atomen, nur eine As-O-Bindung (As-O ~ 1,79 Å) ein.

Als Beispiel seien die Strukturen der Minerale Asbecasit (CANNILLO et al., 1969), Cafarsit (EDENHARTER und NOWACKI, 1975), Finnemanit (GABRIELSON, 1955), Reinerit (WEBER, 1968), Synadelphit (MOORE, 1970a) und Trigonit (PERTLIK, 1977b) angeführt.

b) Gruppenarsenite

Bei Verknüpfung von zwei $[\text{AsO}_3]$ -Pyramiden über jeweils nur ein gemeinsames Sauerstoffatom entstehen Gruppen der Form $[\text{As}_2\text{O}_5]^{4-}$. Das Auftreten solcher Gruppen ist bei Arseniten bis heute durch keine Kristallstruktur belegt, ist jedoch bei Seleniten, $[\text{Se}_2\text{O}_5]^{2-}$ (MEUNIER et al., 1976) und auch bei Telluriten, $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ bestimmt worden (PERTLIK und GIEREN, 1977).

c) Kettenarsenite

Bei gleichzeitiger Bindung von zwei Sauerstoffatomen einer $[\text{AsO}_3]$ -Pyramide an zwei Arsenatome erhält man als Bauprinzip entweder Ketten oder Ringe der Form $(\text{AsO}_2)_x$. In diese Gruppe ist das Mineral Trippkeit zu stellen, mit Ketten von $[\text{AsO}_3]$ -Pyramiden (ZEMANN, 1951; PERTLIK, 1975a).

d) Ringarsenite

Die Verknüpfung von $[\text{AsO}_3]$ -Pyramiden über zwei Sauerstoffatome unter Bildung eines $(\text{AsO}_2)_x$ -Ringes setzt geometrisch bei einer reinen Eckenverknüpfung mindestens drei dieser Pyramiden voraus. Eine Verbindung, in der dieser kleinstmögliche $(\text{AsO}_2)_3$ -Ring als Bauprinzip auftritt, stellt das Farbpigment "Schweinfurter Grün", $\text{Cu}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{CH}_3\text{COO}$ dar (PERTLIK, 1976). Weiters zu dieser Gruppe von Arseniten ist das Mineral Stenhuggarit (CODA et al., 1977) zu rechnen, in dem vier $[\text{AsO}_3]$ -Pyramiden zu einem $(\text{AsO}_2)_4$ -Ring verknüpft sind. In beiden Strukturen sind diese Ringe mehr oder weniger gewellt.

e) Schichtarsenite

Sind alle drei Sauerstoffe einer $[\text{AsO}_3]$ -Pyramide an zwei Arsenatome gebunden, ergeben sich als Bauelemente Ringe, die weiters zu Schichten verknüpft sind. In allen bekannten Strukturen, in denen $[\text{AsO}_3]$ -Pyramiden zu Schichten verknüpft sind, findet sich das gleiche Bauprinzip. Je sechs Pyramiden sind zu einem Ring und diese Ringe - ähnlich einem Bienenwabenmuster - weiters zu Schichten verknüpft. Solche Schichten, allerdings stark gewellt, sind in den Strukturen der monoklinen Formen von As_2O_3 , Claudetit I (PERTLIK, 1977c) und Claudetit II (PERTLIK, 1975b) bestimmt worden.

f) Gerüstarsenite und Molekülstrukturen

Die grundsätzlich mögliche Verknüpfung von $[\text{AsO}_3]$ -Pyramiden über alle drei Sauerstoffatome zu einem Gerüst ist bis heute nicht gefunden worden. In der kubischen Modifikation von As_2O_3 , Arsenolith, tritt hingegen eine Molekülstruktur auf. Jeweils vier $[\text{AsO}_3]$ -Gruppen sind über Sauerstoffe zu Molekülen der Form As_4O_6 verknüpft (ALMIN und WESTGREN, 1942).

In Abb. 1 sind vier Arten der Verknüpfungen von $[\text{AsO}_3]$ -Pyramiden abgebildet. Die Verbindung Claudetit II, eine monokline Modifikation von As_2O_3 , ist nur synthetisch bekannt.

Im Prinzip treten die gleichen Verknüpfungsarten von $[\text{AsO}_3]$ -Pyramiden, die hier vorwiegend für Minerale angeführt wurden, auch bei synthetischen, nicht natürlich vorkommenden Arseniten auf. Weitere mögliche Verknüpfungen zu Bändern, zu Ringen, bestehend aus mehr als vier Pyramiden, sowie zu Gerüsten sind bis heute in keiner Kristallstruktur belegt worden.

Anschrift des Verfassers:

Dr. Franz Pertlik, Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien, Dr. Karl Lueger - Ring 1, 1010 Wien, Österreich.

Literatur

- ALMIN, K. E. and A. WESTGREN, 1942: The lattice parameters of the cubic As_2O_3 and Sb_2O_3 . Ark. Kemi, Min. Geol. 15B, 1 - 7.
- BLUM, D., A. DURIF et J. C. GUITEL, 1977: Un Arséniate Acide de Baryum $\text{BaHgAs}_4\text{O}_{14}$. Un Nouveau Type d'Anion Cyclique: As_4O_{14} . Acta Cryst. B 33, 3222 - 3224.
- CANNILLO, E., G. GIUSEPPETTI and C. TADINI, 1969: The crystal structure of asbecasite. Atti Accad. Nazi Lincei, R. C., Cl. Sci. fis. mat. nat. 46, 457 - 467.
- CODA, A., A. DEL NEGRO, C. SABELLI and V. TAZZOLI, 1977: The crystal structure of stenhuggarite. Acta Cryst. B 33, 1807 - 1811.
- EDENHARTER, A., W. NOWACKI und M. WEIBEL, 1977: Zur Struktur und Zusammensetzung von Cafarsit. Cafarsit ein As(III) -Oxid, kein Arsenat. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 57, 1 - 16.
- GABRIELSON, O., 1955: The crystal structure of finnemanite $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{AsO}_3)_3$. Arkiv f. Min. Geol. 2, 1 - 8.
- GRAESER, S., 1977: Famous mineral localities: Lengenbach, Switzerland. Min. Record 8, 275 - 281.

- JANSEN, M., 1977: Crystal structure of As_2O_5 . Fourth european crystallographic meeting. Collected abstracts B, 543 - 544.
- MEUNIER, G., C. SVENSON et A. CARPY, 1976: Cristallochimie du Sélénium (+IV). III. Structure Cristalline de CuSe_2O_5 . Acta Cryst. B 32, 2664 - 2667.
- MINERALOGICAL RECORD: TSUMEB! 1977. The mineralogical record inc., Bowie, Maryland; USA.
- MOORE, P. B., 1970a: Crystal chemistry of the basic manganese arsenates: IV. Mixed arsenic valences in the crystal structure of synadelphite. Amer. Min. 55, 2023 - 2037.
- MOORE, P. B., 1970b: Mineralogy & chemistry of Långban-type deposits in Bergslagen, Sweden. Min. Record 1, 154 - 172.
- PERTLIK, F., 1976: Die Kristallstruktur von $\text{Cu}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{CH}_3\text{COO}$. Z. Krist. 145, 35 - 45.
- PERTLIK, F. und A. GIEREN, 1977: Verfeinerung der Kristallstruktur von Mackayit, $\text{Fe}(\text{OH})[\text{Te}_2\text{O}_5]$. N. Jb. Miner. Mh. Jg. 1977, 145 - 154.
- PERTLIK, F., 1977a: Zur Synthese von Kristallen von CuAs_2O_4 (Trippkeit) und $\text{Cu}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{CH}_3\text{COO}$ (Eine Komponente des Farbpigments "Schweinfurter Grün"). Z. anorg. allg. Chem. 435 (im Druck).
- PERTLIK, F., 1977b: The crystal structure of trigonite, $\text{Pb}_3\text{Mn}(\text{AsO}_3)_2(\text{AsO}_2\text{OH})$. Tschermaks Min. Petr. Mitt. (im Druck).
- PERTLIK, F., 1977c: Verfeinerung der Kristallstruktur des Minerals Claudetit, As_2O_3 ("Claudetit I"). Monatsh. f. Chemie (im Druck).
- PERTLIK, F., 1975a: Verfeinerung der Kristallstruktur von synthetischem Trippkeit, CuAs_2O_4 . Tschermaks Min. Petr. Mitt. 22, 211 - 217.
- PERTLIK, F., 1975b: Die Kristallstruktur der monoklinen Form von As_2O_3 (Claudetit II). Monatsh. f. Chemie 106, 755 - 762.
- WEBER, K., 1968: Die Kristallstruktur des Reinerits $\text{Zn}_3[\text{AsO}_3]_2$. Habilitationsschrift der TU Berlin v. 21. Nov. 1967.

Abb. 1: Verknüpfungsarten von $[\text{AsO}_3]$ -Pyramiden über gemeinsame Sauerstoffe in den Strukturen von:

- a) CuAs_2O_4 (Trippkeit),
- b) As_2O_3 (Claudetit II),
- c) $\text{CaFeSbAs}_2\text{O}_7$ (Stenhuggarit),
- d) As_2O_3 (Arsenolith).

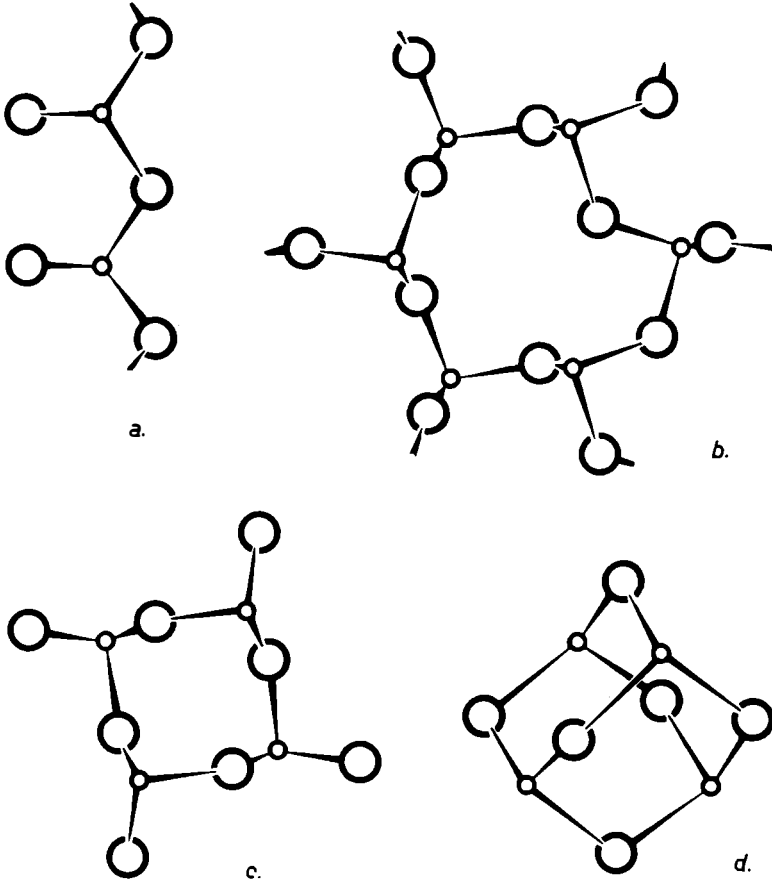


Tabelle 1: Die bekannten Vertreter der Mineralgruppe der Arsenite

Name	Formel		Kristallsystem (-klasse) Raumgruppe			
Arsenolith	As_2O_3	m 3 m	O_h^7	- Fd3m	a	5
Asbecasit	$\text{Ca}_3(\text{Ti}, \text{Sn})\text{Be}_2\text{Si}_2\text{As}_6\text{O}_{20}$	$\bar{3}2/m$	D_{3d}^4	- $\text{P}\bar{3}c1$	b	1
Cafarsit	$\text{Ca}_6\text{Fe}_3^{2+}\text{Ti}_3\text{Mn}_2^{2+}(\text{AsO}_3)_{12} \cdot 4-5\text{H}_2\text{O}$	m 3	T_h^2	- Pn3	b	1
Claudetit (I)	As_2O_3	2/m	C_{2h}^5	- $\text{P}2_1/n$	a	4
Finnemanit	$\text{Pb}_5(\text{AsO}_3)_3\text{Cl}$? 6	C_6^6	- $\text{P}6_3$	c	1
Reinerit	$\text{Zn}_3(\text{AsO}_3)_2$	mmm	D_{2h}^9	- Pban	d	1
Stenhuggarit	$\text{CaFeSbAs}_2\text{O}_7$	4/m	C_{4h}^6	- $\text{I}4_1/a$	c	3
Synadelphit	$\text{Mn}_9^{2+}(\text{OH})_9(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3)$	mmm	D_{2h}^{16}	- Pnma	c	1
Trigonit	$\text{Pb}_3\text{Mn}^{2+}(\text{AsO}_3)_2(\text{AsO}_2\text{OH})$	m	C_s^2	- Pn	c	1
Trippkeit	CuAs_2O_4	4/mmm	D_{4h}^{13}	- $\text{P}4\text{mbc}$	e	2

Minerale mit unbekannter Kristallstruktur:

Name	Formel	Kristallsystem (=klasse) Raumgruppe	
Armangit	$Mn_3^{2+}(AsO_3)_2$? hexagonal	c
Dixenit	$Mn_6^{2+}(OH)_2SiO_4(AsO_3)_2$? trigonal-rhomboedrisch	c
Hematolit	$Mn_4^{2+}Al(OH)_2(AsO_4)(AsO_3)_2$? trigonal-rhomboedrisch	c
Karibibit	? $Fe_2^{3+}As_4O_9 \cdot xH_2O$? orthorhombisch	d
Leiteit	$(Zn, Fe)As_2O_4$	2/m	$C_{2h}^5 - P2_1/a$ d
Magnussonit	$(Mn, Mg, Cu)_5(OH, Cl)(AsO_3)_3$	tetragonal und/oder kubisch	c
Schneiderhöhnit	? $8FeO \cdot 5As_2O_3$	triklin	d

Anhang: Minerale, in denen vermutlich nur ein Teil des Arsens in dreiwertiger Form vorliegt:

Ekdemit	$Pb_3AsO_4Cl_2$? tetragonal	c
Heliophyllit	$Pb_3AsO_4Cl_2$? orthorhombisch	c
Ludlockit	? $(Fe, Pb)As_2O_6$	triklin	d

Systematik auf Grund der Verknüpfung der $[\text{AsO}_3]$ -Pyramiden
Über gemeinsame Sauerstoffecken

Vorkommen bzw. Fundort

- | | |
|-------------------|------------------------------------|
| 1. Inselarsenit | a) Entstehung bei Grubenbränden |
| 2. Kettenarsenit | b) Binnatal (Schweiz) |
| 3. Ringarsenit | c) Bergslagen, Värmland (Schweden) |
| 4. Schichtarsenit | d) Tsumeb-area (SW-Afrika) |
| 5. Molekülarsenit | e) Copiapo (Chile) |