

ZUR CHEMISCHEN ZUSAMMENSETZUNG VON CARATIIT

von

H. Effenberger +)

(eingelangt am 30. April 1985)

Caratiit wurde in Vesuvlava der Eruption von 1869 bereits Ende des vergangenen Jahrhunderts gefunden. Es handelt sich dabei um kleine, grüne Kristalle, von denen aber nur wenige mg vorhanden waren. Erfreulicherweise wurde damals die Seltenheit dieses Materials erkannt und man verwendete nicht größere Mengen für klassisch-chemische Untersuchungen. Am Beispiel des Caratiits soll gezeigt werden, wie für ein Mineral durch Kombination von Röntgenstrukturuntersuchung und Synthese die chemische Formel gefunden werden kann.

Mit den heute üblichen modernen Methoden zur chemischen Analyse auf physikalischem Wege war eine detaillierte Bearbeitung auch geringer Mengen zur Verfügung stehenden Materials möglich geworden. So bestimmten CLARK et al. (1984) für Caratiit einige physikalische und optische Eigenschaften, fertigten ein Röntgenpulverdiagramm an, bestimmten Gittermetrik und führten Elektronenstrahl-Mikrosondenanalysen durch. Im Zusammenhang mit einer Röntgenstrukturuntersuchung (EFFENBERGER und ZEMANN, 1984) konnte die chemische Formel im Prinzip geklärt werden. Demnach hat Caratiit die Zusammensetzung $K_4 [Cu_2O(SO_4)_2]_2 \cdot 2MeCl$. Die Kristallstruktur ist durch $Cu_2O(SO_4)_2$ -Stäbe charakterisiert, die parallel $[001]$ angeordnet sind und über die Atome K(1) untereinander verknüpft werden. Ebenfalls parallel $[001]$ entstehen dabei Kanäle, die mit Me- und Cl-Atomen besetzt sind. Allerdings blieb die Art der Atome Me unklar: es kam entweder ein Na-Atom oder ein halbes Cu(II)-Atom pro Formeleinheit in Frage. Da diese praktisch gleiches Streuvermögen aufweisen, waren sie bei der röntgenographischen Strukturuntersuchung nicht unterscheidbar. Die Koordination der Position Me war für beide zur Diskussion stehenden Besetzungsmöglichkeiten im Vergleich mit der allgemeinen kristallchemischen Erfahrung sehr ungewöhnlich: Einerseits schienen Na-Cl-Abstände von 2,49 Å zu kurz, andererseits war für zweiwertige Cu-Atome eine oktaedrische Koordination durch vier O-Atome und zwei Cl-Atome mit Cu-O₅ und Cu-Cl ~2,50 Å als unwahrscheinlich zu erachten. Die Ergebnisse der chemischen Analyse waren zu ungenau, um eine definitive Aussage treffen zu können.

Daher wurden zu Caratiit isotype, aber Na-freie Kristalle synthetisiert. Im Falle, daß (a) für Caratiit Me = Na ist, sollte aufgrund ähnlicher kristallchemischer Eigenschaften von Na- und K-Atomen eine Besetzung der Position Me mit K-Atomen möglich sein; (b) ist für Caratiit Me = Cu_{0,5}, so kann angenommen werden, daß auch für das synthetische Material diese Position mit Cu-Atomen besetzt wird. Der Unterschied im Streuvermögen für Röntgenstrahlung zwischen K und Cu_{0,5} ist größer als zwischen Na und Cu_{0,5}, daher war nun die Möglichkeit einer rechnerischen Differenzierung zu erwarten.

Für die Synthese wurde wie folgt vorgegangen: etwa 5 g eines Gemenges bestehend aus CuSO₄·5H₂O, KHSO₄ und KCl (Molverhältnis 1:1:10) wurden in einem Porzellantiegel zuerst bei 150(5)^o C über 2 Stunden zur Entwässerung und daran anschlies-

+) Anschrift des Verfassers:

Dr. Herta Effenberger

Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien

Dr. Karl Lueger-Ring 1, A-1010 Wien

send über 14 Tage bei 600(10)⁰ C im Muffelofen erhitzt. Danach waren Kristalle von Dolerophanit, Cu₂O(SO₄), und einer zu Caratit isotypen Verbindung entstanden.

Tabelle 1. Gitterparameter in Kristallstrukturen des Caratit-Typs. Raumgruppe I4; Z = 2{K₄[Cu₂O(SO₄)₂]₂.MeCl}

	Caratit (Me = Na)	synthetische Verbindung (Me = K)
a [Å]	13,60(2)	13,81(1)
c [Å]	4,98(1)	4,934(5)

Tabelle 2. Strukturparameter der zu Caratit isotypen Verbindung K₄[Cu₂O(SO₄)₂]₂.KCl. Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stellen in Klammern.

$$ATF = \exp[-2\pi^2 \sum_{h=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} h_i h_j a_i^2 a_j^2]$$

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{equiv}
K(1)	0,1949(1)	0,1251(1)	-0,006(2)	0,036
Cu	0,0561(1)	0,4105(1)	0,000 #	0,026
O(1)	0,0	0,5	0,747(5)	0,030
S	0,4355(1)	0,2292(1)	0,003(2)	0,026
O _B (1)	0,4155(7)	0,2078(5)	0,312(2)	0,038
O _B (2)	0,3842(5)	0,1563(6)	-0,152(2)	0,038
O _B (3)	0,5389(4)	0,2184(5)	0,014(6)	0,043
O _B (4)	0,4018(6)	0,3265(5)	-0,021(5)	0,050
K(2) (= Me)	0,0	0,0	0,527(2)	0,034
Cl	0,0	0,0	-0,004(8)	0,086

Fixierung des Ursprunges der Elementarzelle

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
K(1)	0,027(1)	0,036(1)	0,043(2)	0,002(1)	-0,016(3)	0,002(4)
Cu	0,026(1)	0,018(1)	0,034(1)	0,002(1)	0,005(2)	-0,003(2)
O(1)	0,062(15)	0,026(12)	0,004(5)	-0,015(13)	0,0	0,0
S	0,025(1)	0,022(1)	0,031(2)	0,003(1)	0,010(4)	-0,002(3)
O _B (1)	0,066(6)	0,019(4)	0,028(6)	0,014(4)	0,005(5)	0,001(4)
O _B (2)	0,029(4)	0,035(4)	0,049(8)	-0,001(4)	0,001(4)	-0,012(4)
O _B (3)	0,025(3)	0,038(4)	0,066(8)	-0,003(3)	-0,018(9)	-0,022(10)
O _B (4)	0,073(5)	0,031(3)	0,045(8)	0,024(4)	0,015(9)	-0,004(10)
K(2)	0,051(2)	U ₁₁	0,001(4)	0,0	0,0	0,0
Cl	0,032(2)	U ₁₁	0,196(10)	0,0	0,0	0,0

Die röntgenographischen Untersuchungen erfolgten an einem Kristall mit den Dimensionen 0,05x0,05x0,16 mm³ auf einem AED 2 Vierkreisdiffraktometer, die rechnerischen Auswertungen mit dem Programmsystem STRUCSI (beides STOE & CIE, Darmstadt): MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator, 2 θ / ω -scan, 50 Meßpunkte pro Reflex mit Schrittweiten von 0,03⁰, Meßzeiten von 0,5 bis 1,5 sec pro Meßpunkt. Die Gittermetrik des synthetischen Materials ist in Tab. 1 der des Caratits

gegenübergestellt. Von den 1066 symmetrieunabhängigen Reflexen bis $2\theta = 60^\circ$ wurden 776 mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ als beobachtet gewertet und für die Strukturuntersuchung verwendet. Es erfolgten Korrekturen für die Absorption sowie für die Lorentz- oder Polarisierungseffekte. Als Ausgangswerte dienten die bei EFFENBERGER und ZEMANN (1984) angegebenen Strukturparameter. Die Verfeinerung konvergierte nach mehreren Zyklen bei $R = 0,053$ und $R_w = 0,040$ ($w = 1/[\sigma(F_o)]^2$) für $Me = K(2)$ bzw. $R = 0,061$ und $R_w = 0,048$ für $Me = Cu_{0,5}$. Da diese Unterschiede als signifikant zu erachten sind, scheint für das synthetische Material eine Besetzung von Me mit K als gesichert. In Tab. 2 sind die Strukturparameter dieser Verfeinerung angegeben. Die thermischen Schwingungsparameter sind hoch, was auf den schlechten Ordnungsgrad auch sorgfältig ausgewählter Kristalle zurückzuführen ist.

Für Caratiit und für die synthetische Phase stimmen die interatomaren Abstände und Bindungswinkel weitgehend überein. Die Anisotropien der thermischen Schwingungsparameter der Atompositionen Me und Cl in den Kanälen sind bei der hier untersuchten Verbindung allerdings noch größer; die Richtungen der maximalen Elongation sind jedoch ident mit jenen von Caratiit. Das Cl-Atom weist r.m.s.-Amplituden von 0,44 Å parallel [001] und 0,18 Å in (001) auf, für das K(2)-Atom betragen diese Werte 0,02 Å und 0,23 Å, die stärkste Schwingung liegt hier also in (001). Betrachtet man nur die Schwingungsschwerpunkte, so ergeben sich formal folgende Koordinationen für die synthetische Verbindung: das Cl-Atom hat vier K(1)-Nachbarn mit 3,20(1) Å und je einen K(2)-Nachbarn mit 2,32(4) Å bzw. 2,62(4) Å. Das K(2)-Atom hat hingegen vier $O_s(4)$ -Atome mit $K(2)-O_s(4) = 2,77(1)$ Å sowie die beiden Cl-Atome als Nachbarn. Die Bindungswinkel an diesen beiden Zentralatomen variieren dabei von $85,1(6)^\circ$ bis $94,9(6)^\circ$. Der K(2)-Cl-Abstand von 2,32 Å ist aufgrund der allgemeinen kristallchemischen Erfahrung zu kurz. Es muß daher angenommen werden, daß durch statistische Besetzung von Atompositionen entsprechend der Anisotropie der Schwingungsparameter der Atome K(2) und Cl dieser kurze Abstand vermieden wird. In Fouriersumationen ließ sich keine Aufspaltung der Maxima beobachten.

Da für die zu Caratiit isotype Phase aufgrund der hier vorliegenden Strukturuntersuchung die Position Me mit K-Atomen besetzt gefunden wurde, sollte für Caratiit $Me = Na$ zu erwarten sein. Da der Ionenradius von Na kleiner ist als der von K, ist dort nur eine geringere statistische Verschiebung der Atome des Kanals notwendig, wodurch sich einerseits kleinere thermische Schwingungsparameter ergeben sowie andererseits eine deutlich kleinere Gitterkonstante a.

Abschließend sei bemerkt, daß Caratiit einer der wenigen Vertreter der Kristallklasse tetragonal pyramidal ist, was durch die Untersuchung der Kristallstruktur zu beweisen war. An Flächenformen treten nur das tetragonale Prisma und zwei Pedien auf.

Dank

Herrn Prof. Dr. J. ZEMANN danke ich für sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Die Synthesen wurden aus Mitteln der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien unterstützt.

Literatur

- CLARK, A.M., FEJER, E.E., COUPER, A.G. (1984): Caratiite, a new sulfate-chloride of copper and potassium, from the lavas of the 1869 Vesuvius eruption. - Min. Mag. 48, 537-539.
- EFFENBERGER, H., ZEMANN, J. (1984): The crystal structure of caratiite. - Min. Mag. 48, 541-546.