

## Die Kristallstruktur der monoklinen Form von $\text{As}_2\text{O}_3$ (Claudetit II)

Von

F. Pertlik

Aus dem Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien,  
Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 9. April 1975)

### *The Crystal Structure of the Monoclinic Form of $\text{As}_2\text{O}_3$ (Claudetite II)*

Claudetite II crystallizes monoclinic ( $a_0 = 7.99$ ,  $b_0 = 4.65$ ,  $c_0 = 9.12 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 78.3^\circ$ ;  $Z = 4$ ) with space group  $P2_1/n-C_{2h}^5$ . An  $R$ -factor of 0.07 was obtained from 568 observed independent reflections using individual anisotropic temperature factors. Each of the two crystallographically different As-atoms forms a flat trigonal pyramid with three oxygens. The pyramids are connected in two dimensions by common corners to form undulating sheets parallel to (001).

### Einleitung

Bei Züchtungsversuchen von Claudetitkristallen aus Arsenolith (= kubisches  $\text{As}_2\text{O}_3$ ) erhielten Kürbs et al.<sup>1</sup> sowie Becker et al.<sup>2</sup> eine neue  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Modifikation, der sie auf Grund der großen Ähnlichkeit mit dem monoklinen  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Mineral Claudetit (= Claudetit I) die Bezeichnung Claudetit II gaben. Beide Modifikationen bilden nadelbis blättchenförmige, farblose Kristalle und sind nach diesen Autoren nach äußeren Kennzeichen nicht unterscheidbar. Drehkristallaufnahmen um die Nadel- bzw. Blättchenachse weisen in beiden Fällen einen ähnlichen Schichtlinienabstand auf. Die Pulveraufnahmen dieser beiden Modifikationen des  $\text{As}_2\text{O}_3$  unterscheiden sich jedoch deutlich bezüglich Lage und Intensität der Beugungslinien. Die Gitterkonstanten von Claudetit II werden von Becker et al.<sup>3</sup> mit  $a_0 = 7,99$ ,  $b_0 = 4,57$ ,  $c_0 = 9,11 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 78^\circ 19'$  angegeben und auf Grund kristallchemischer Überlegungen die möglichen Raumgruppen  $P2_1-C_2^2$  oder  $Pn-C_s^2$  angeführt. Bei vier Formeleinheiten in der Elementarzelle ergibt sich so eine röntgenographische Dichte von  $\rho = 4,02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Weiters konnten diese Autoren an Hand von Patterson- und Fourierprojektionen in Richtung (010) die ungefähren  $x$ - und  $z$ -Parameter der beiden kristallographisch verschiedenen Arsenatome sowie jene von zwei Sauerstoffatomen bestimmen (vgl. auch *Becker et al.*<sup>4</sup>). Da jedoch aus dieser Strukturuntersuchung die räumliche Atomanordnung des Claudetit II nicht bestimmbar war, wurde die Struktur neu bestimmt, zumal nach Wissen des Verfassers in dieser Richtung keine weitergehende Arbeit existiert.

### Experimenteller Teil

Zur Synthese von Claudetit II wurde künstlicher Arsenolith und konz. Essigsäure (Dichte  $\rho = 1,06 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) im Volumsverhältnis 1:1 in einem mit „Teflon“ (Polytetrafluoräthylen) ausgekleideten Autoklaven<sup>5</sup> drei Tage auf 230 °C erhitzt (Sättigungsdruck der Komponenten). Unter diesen Bedingungen bilden sich Claudetit I und Claudetit II etwa im Verhältnis 1:1. Das Auftreten beider monoklinen  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Modifikationen unter diesen Bedingungen konnte auch bereits von *Becker et al.*<sup>6</sup> beobachtet werden. Weiters weisen diese Autoren darauf hin, daß sich die beiden Modifikationen optisch einfach unterscheiden lassen. Größe der synthetisierten Claudetit II-Kristalle war etwa  $90 \times 200 \times 60 \mu$ .

#### Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Die Gitterkonstanten von *Becker et al.*<sup>3</sup> konnten bestätigt werden, des weiteren wurde für die Elementarzelle die von diesen Autoren vorgeschlagene Aufstellung gewählt. Folgende Werte wurden neu bestimmt und für die Strukturberechnung verwendet:

$$\begin{aligned} a_0 &= 7,990 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ b_0 &= 4,645 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c_0 &= 9,115 \pm 0,005 \text{ \AA} \end{aligned} \qquad \beta = 78,3 \pm 0,1^\circ$$

An Auslöschungsbedingungen wurden gefunden;  $(h0l): h + l = 2n$  und  $(0k0): k = 2n$ . Diese Bedingungen stehen in Übereinstimmung mit der Raumgruppe  $P2_1/n-C_{2h}^5$ . Vollständige 3-dimensionale Röntgendaten wurden auf einem Zweikreisdiffraktometer bis  $\sin \theta/\lambda = 0,63 \text{ \AA}^{-1}$  um die Zone (010) mit Mo-Strahlung (Zr-Filter) gesammelt. Aus einer 3-dimensionalen Patterson-Synthese, die mit den gesamten korrigierten Daten (Lorentz- und Polarisationskorrektur) gerechnet wurde, konnten die Parameter der As-Atome erschlossen werden. Eine 3-dimensionale  $F_0$ -Fouriersynthese<sup>7</sup>,  $F_0$ -Werte mit den Vorzeichen, die aus einer Strukturfaktorrechnung mit den As-Atomen erhalten wurde, zeigte die Lage aller Atome.

Die Verfeinerung der Ortsparameter der Atome mit isotropen Temperaturfaktoren und individuellen Schichtskalenfaktoren nach der Methode der kleinsten Quadrate (Full-Matrix-Least-Squares-Program von *Prewitt*<sup>8</sup>) ergab für die beobachteten Reflexe etwa  $R = 0,08$ . Versuchsweise wurden in diesem Stadium die Ortsparameter, die Temperaturfaktoren  $B$  und die Besetzungsdichten  $N$  aller Sauerstoffatome gleichzeitig verfeinert, sämtliche Parameter der As-Atome mit  $N = 1,0$  jedoch festgehalten. Weder in den Werten für  $B$  noch für  $N$  der Sauerstoffe konnten signifikante Unterschiede zwischen diesen drei kristallographisch verschiedenen Atomen

gefunden werden ( $B$ -isotrop  $\sim 2 \text{ \AA}^2$ ,  $N = 1,0 \pm 0,1$ ). Auch eine Änderung des  $R$ -Wertes trat nicht auf.

Die Verfeinerung der Struktur erbrachte in der Raumgruppe  $P 2_1/n-C_{2h}^5$  mit individuellen Schichtskalenfaktoren und anisotropen Temperaturfaktoren für 718 Reflexe einen  $R$ -Wert von 0,082. Die Intensität von 150 Reflexen ( $I \leq 2 \sigma_I$ ) wurde willkürlich mit etwa 3% der Intensität

Tabelle 1. *Ortsparameter für Claudetit II.* In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle

Atom	Punktlage	$x$	$y$	$z$
As (1)	4 (e)	0,6163 (2)	0,8311 (4)	0,3013 (2)
As (2)	4 (e)	0,1841 (2)	0,2920 (4)	0,3717 (2)
O (1)	4 (e)	0,677 (2)	0,459 (3)	0,291 (2)
O (2)	4 (e)	0,238 (2)	0,140 (3)	0,184 (2)
O (3)	4 (e)	0,966 (2)	0,349 (3)	0,367 (1)

Tabelle 2. *Anisotrope Temperaturfaktoren und Standardabweichungen (in Klammern) in Einheiten der letzten Stelle*

$$\text{ATF} = \exp[-(h^2 \beta_{11} + k^2 \beta_{22} + l^2 \beta_{33} + 2hk \beta_{12} + 2hl \beta_{13} + 2kl \beta_{23})]$$

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
As (1)	0,0040 (3)	0,0105 (8)	0,0043 (2)	0,0017 (4)	-0,0003 (2)	-0,0005 (4)
As (2)	0,0036 (3)	0,0126 (9)	0,0038 (2)	-0,0002 (4)	-0,0002 (2)	0,0009 (4)
O (1)	0,004 (2)	0,012 (7)	0,012 (2)	0,004 (3)	0,001 (2)	0,010 (3)
O (2)	0,016 (3)	0,011 (7)	0,008 (2)	0,011 (4)	0,001 (2)	-0,004 (3)
O (3)	0,004 (2)	0,033 (8)	0,004 (2)	0,003 (3)	-0,001 (1)	0,003 (3)

des stärksten Reflexes angenommen und nicht zur Verfeinerung herangezogen. Ohne diese Reflexe verbesserte sich der  $R$ -Wert auf 0,070\*. Die Ortsparameter aller Atome sind aus Tab. 1, anisotrope Temperaturfaktoren aus Tab. 2 ersichtlich.

Da *Becker* et al.<sup>3</sup> bei langer Belichtungszeit den Reflex (010) beobachteten, würde die verbleibende Auslöschungsbedingung:  $(h0l): h + l = 2n$  auf die möglichen Raumgruppen  $P 2/n-C_{2h}^4$  oder  $Pn-C_s^2$  führen. Der Reflex (010) konnte aber während der vorliegenden Untersuchung nicht beobachtet werden; auch sprechen der erreichte  $R$ -Wert und die anisotropen Temperaturparameter der Atome für die Raumgruppe  $P 2_1/n-C_{2h}^5$ .

\* Kopien der  $F_0-F_c$ -Liste, am Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien hinterlegt, werden auf Anforderung zugesandt.

## Diskussion

Interatomare Abstände und Bindungswinkel des Claudetit II sind in Tab. 3 wiedergegeben.

Die beiden kristallographisch verschiedenen Arten von As-Atomen werden jeweils einseitig von drei Sauerstoffen umgeben. Der mittlere As—O-Abstand in diesen  $[\text{AsO}_3]$ -Pyramiden beträgt 1,79 Å, steht also in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Abständen im Arsenolith<sup>9</sup> mit  $1,80 \pm 0,05$  Å. Für Claudetit I<sup>2, 10-12</sup> wird eben-

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

As (1)—O (1) = 1,79 (1)	As (2)—O (2) = 1,77 (2)
As (1)—O (1') = 1,80 (2)	As (2)—O (2') = 1,82 (2)
As (1)—O (3) = 1,78 (1)	As (2)—O (3) = 1,77 (2)
Mittel = 1,790	Mittel = 1,787
O (1)—O (1') = 2,64 (2)	O (2)—O (2') = 2,64 (2)
O (1)—O (3) = 2,71 (2)	O (2)—O (3) = 2,64 (2)
O (1')—O (3) = 2,59 (2)	O (2')—O (3) = 2,68 (2)
O (1)—As (1)—O (1') = 94,7 (7)	O (2)—As (2)—O (2') = 94,8 (7)
O (1)—As (1)—O (3) = 98,3 (7)	O (2)—As (2)—O (3) = 94,5 (8)
O (1')—As (1)—O (3) = 92,5 (7)	O (2')—As (2)—O (3) = 98,5 (8)
Mittel = 95,2	Mittel = 95,9
Umgebung der Sauerstoffe:	
As (1)—O (1)—As (1) = 123,7 (6)	
As (2)—O (2)—As (2) = 128,6 (6)	
As (1)—O (3)—As (2) = 123,3 (5)	

falls ein mittlerer As—O-Abstand von  $1,80 \pm 0,02$  Å angegeben, in den Strukturbestimmungen von *Frueh*<sup>10</sup> (etwa 310 unabhängige Reflexe, Übereinstimmung von  $F_0$  und  $F_c$  gut) bzw. von *Becker et al.*<sup>2, 11</sup> (76 unabhängige Reflexe,  $R = 0,32$ ) werden jedoch für die Sauerstoffe bei gleicher Raumgruppe und Aufstellung unterschiedliche Ortsparameter angeführt. Da sämtliche As—O-Abstände im Claudetit II innerhalb der Fehlergrenzen gleich groß sind und auch die drei As—O—As-Winkel (Tab. 3) nur einen Unterschied von  $\approx 5^\circ$  aufweisen, kann im Prinzip für alle As—O-Bindungen der gleiche Charakter angenommen werden. Weitere Sauerstoffnachbarn um die As-Atome sind erst in einem Abstand  $\geq 2,95$  Å zu finden.

Die Verknüpfung der  $[\text{AsO}_3]$ -Polyeder über gemeinsame Ecken führt in zwei Dimensionen zu gewellten Schichten parallel (001), wobei diese Polyeder zu verzerrten Sechseringen angeordnet sind (Abb. 1). Die

O—O-Abstände zwischen diesen Schichten sind durchwegs  $\geq 2,90 \text{ \AA}$ , die As—As-Abstände  $\geq 3,70 \text{ \AA}$ . Die As—As-Abstände in den Schichten betragen: As (1)—As (1) =  $3,17 \text{ \AA}$ , As (2)—As (2) =  $3,24 \text{ \AA}$  und As (1)—As (2) =  $3,13 \text{ \AA}$ , während im Arsenolith ein entsprechender Abstand von  $3,23 \text{ \AA}$  gefunden wurde.

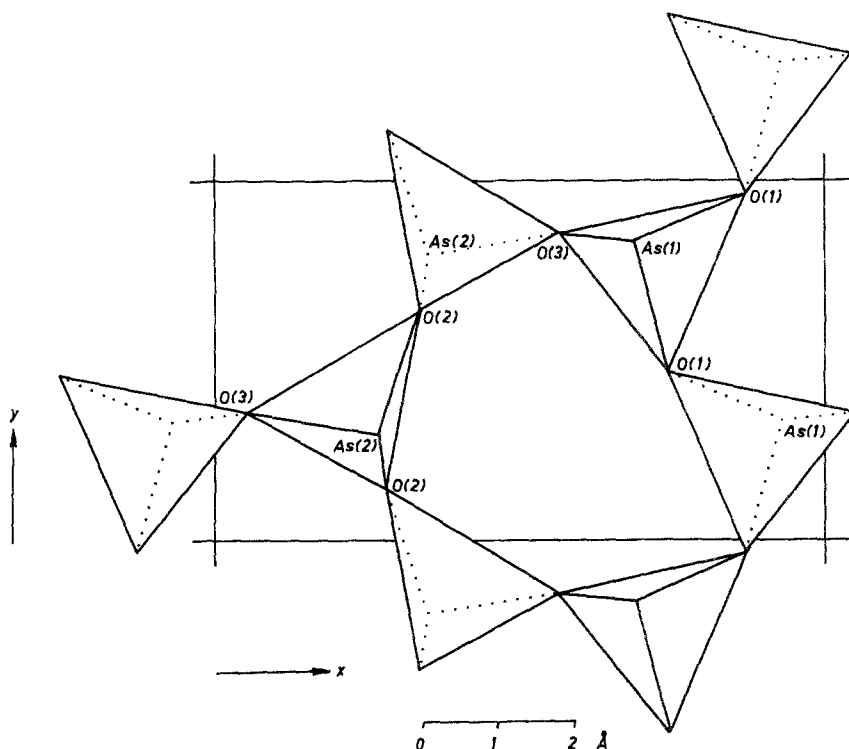


Abb. 1. Verknüpfung der  $[\text{AsO}_3]$ -Polyeder über gemeinsame Ecken zu gewellten Schichten parallel (001). Projektion einer einzelnen Schicht auf (001)

Sowohl Claudetit II wie Claudetit I und Auripigment<sup>13, 14</sup> ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) enthalten  $A_2B_3$ -Schichten, die aus  $[AB_3]$ -Pyramiden unter Eckenverknüpfung und Bildung von Sechseringen aufgebaut sind. Die topologische Verknüpfung der  $[\text{AsO}_3]$ -Pyramiden zu Schichten aus Sechseringen zeigt, daß im Claudetit II die Spitzen der Pyramiden (As-Atome) alternierend links und rechts dieser Schicht zu finden sind („Inseln“ von  $[\text{AsO}_3]$ -Pyramiden gleicher Orientierung). Diese Verknüpfung unterscheidet sich von jener im Claudetit I insofern, als hier benachbarte Polyeder teilweise gleiche Orientierung aufweisen

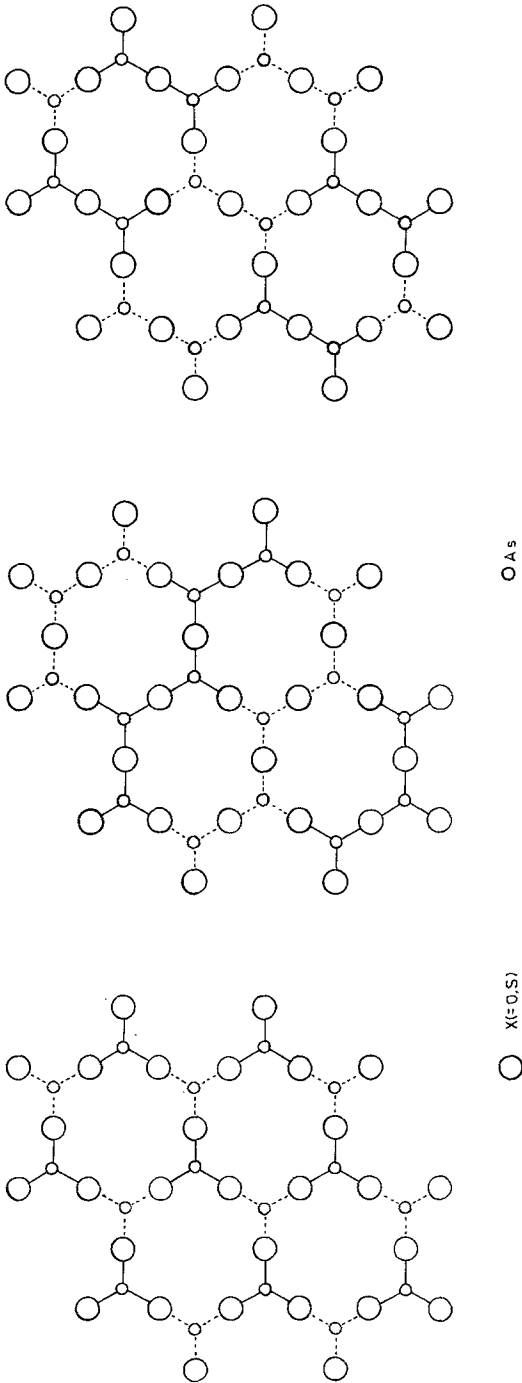
CLAUDETIT II,  $As_2O_3$ CLAUDETIT I,  $As_2O_3$ AURIPIGMENT,  $As_2S_3$ 

Abb. 2. Schematisierte Darstellung dreier in Kristallstrukturen bestimmter Verknüpfungsarten von  $[AsX_3]$ -Pyramiden ( $X = O, S$ ). Über die  $X$ -Atome werden diese Pyramiden zu Schichten aus Sechseringen verbunden. Die  $As$ -Atome liegen entweder über ( $As-X$ -Bindung voll gezeichnet) oder unter ( $As-X$ -Bindung punktiert) der aus den  $X$ -Atomen gebildeten Ebene

(„Ketten“ von  $[\text{AsO}_3]$ -Pyramiden gleicher Orientierung). Eine dritte Verknüpfungsart von Pyramiden zu Sechseringen liegt in der Struktur von  $\text{As}_2\text{S}_3$  vor, wobei hier je zwei benachbarte Polyeder gleich orientiert sind („Gruppen“ von  $[\text{AsS}_3]$ -Pyramiden gleicher Orientierung) (Abb. 2). Letztlich sind  $[\text{AsO}_3]$ -Pyramiden, verknüpft zu Schichten aus Sechseringen, bei denen alle As-Atome auf der gleichen Seite der Schichten zu finden sind, in den Strukturen von  $\text{KJ} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ <sup>16, 17</sup> und  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ <sup>18</sup> bestimmt worden.

An Hand dieser Bauprinzipien ist ersichtlich, daß die zwei  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Modifikationen nicht durch einfache Deformation ineinander überführbar sind. Es müßten zur Umwandlung entweder Hauptvalenzbindungen gelöst werden oder es müßten die As-Atome teilweise durch die Ebene der koordinierenden Sauerstoffe durchschwingen. Die Umwandlung von Claudetit I in Claudetit II und umgekehrt<sup>6, 15</sup> konnte nur unter Mitwirkung von Wasser bzw. über die Dampfphase beobachtet werden, so daß die Annahme, daß diese Umwandlungen über mehr oder weniger isolierte  $[\text{AsO}_3]$ -Gruppen vor sich geht, getroffen werden kann, und die Wahrscheinlichkeit der Bildung der beiden Phasen großteils von der Art der gebildeten Kristallkeime abhängt.

Eine IR-Aufnahme von gepulvertem und 2 Stdn. bei etwa  $120^\circ$  getrocknetem Claudetit II zeigt schwache, sehr breite Absorptionsmaxima bei etwa  $1,9 \mu$  ( $5260 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $3,2 \mu$  ( $3120 \text{ cm}^{-1}$ ). Das erste Maximum kann der Kombinationsschwingung, das zweite der OH-Streckschwingung eines  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls zugeordnet werden. Das Absorptionsmaximum der Knickschwingung war auf Grund starker Absorption nicht beobachtbar. In grober Abschätzung entsprechen die gefundenen Maxima einem Gewichtsanteil von etwa 1%  $\text{H}_2\text{O}$  in dieser Verbindung, welches vermutlich durch die Synthesebedingungen zwischen den Schichten in die Struktur eingebaut wurde (vgl. auch *Becker et al.*<sup>19</sup>).

Herrn Prof. Dr. *J. Zemann* danke ich für die kritische Durchsicht dieser Arbeit. Den Herren Dr. *R. Fischer* und Dr. *K. Mereiter* gilt mein Dank für die Hilfe beim Maschinenrechnen an einer IBM 360/44 des inter fakultären Rechenzentrums der Universität Wien. Die IR-Aufnahmen führte Dr. *A. Beran* aus.

### Literatur

- <sup>1</sup> *E. Kürbs, K. Plieth* und *I. N. Stranski*, *Z. anorg. Chem.* **258**, 238 (1949).
- <sup>2</sup> *K. A. Becker, K. Plieth* und *I. N. Stranski*, *Z. anorg. allgem. Chemie* **266**, 293 (1951).
- <sup>3</sup> *K. A. Becker, K. Plieth* und *I. N. Stranski*, *Z. anorg. allgem. Chemie* **275**, 297 (1954).

- <sup>4</sup> K. A. Becker, K. Plieth und I. N. Stranski, Prog. Inorg. Chem. Vol. 4 (F. A. Cotton, Hrgg.). New York-London: J. Wiley. 1962.
- <sup>5</sup> W. Wahler, N. Jb. Min., Abh. **101**, 109 (1964).
- <sup>6</sup> K. A. Becker, H. Karge und I. N. Stranski, Z. physik. Chem. **44**, 1 (1965).
- <sup>7</sup> K. Mereiter, Unveröffentlichtes Computer-Programm (1973).
- <sup>8</sup> C. T. Prewitt, Unveröffentlichtes Computer-Programm (1964).
- <sup>9</sup> K. E. Almin und A. Westgren, Ark. Kemi, Min. Geol., **15 B**, No. 22, 1 (1942).
- <sup>10</sup> A. J. Frueh, Amer. Min. **36**, 833 (1951).
- <sup>11</sup> K. A. Becker, K. Plieth und I. N. Stranski, Z. anorg. allgem. Chemie **269**, 92 (1952).
- <sup>12</sup> A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 3. Aufl. Oxford: Clarendon Press. 1962.
- <sup>13</sup> N. Morimoto, Min. Journ. [Japan] **1**, 160 (1954).
- <sup>14</sup> D. J. E. Mullen und W. Nowacki, Z. Krist. **136**, 48 (1972).
- <sup>15</sup> I. Karutz und I. N. Stranski, Z. anorg. allgem. Chemie **292**, 330 (1957).
- <sup>16</sup> Z. Galdecki, Roczniki Chem. **30**, 355 (1956).
- <sup>17</sup> Z. Galdecki und E. Jozefowicz, Łodz. Towarz. Nauk Wydział III, Acta Chim. **9**, 5 (1964).
- <sup>18</sup> M. Edstrand und G. Blomqvist, Ark. Kemi **8**, 245 (1955).
- <sup>19</sup> K. A. Becker, J. Block und H. Saure, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **75**, 406 (1971).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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