

Zur Struktur und Zusammensetzung von Cafarsit : Cafarsit ein As(III)-Oxid, kein Arsenat

Autor(en): **Edenharter, A. / Nowacki, W. / Weibel, M.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **57 (1977)**

Heft 1

PDF erstellt am: **20.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-44418>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Zur Struktur und Zusammensetzung von Cafarsit

Cafarsit ein As (III)-Oxid, kein Arsenat *)

Von *A. Edenharter***), *W. Nowacki***) und *M. Weibel****)

Abstract

The crystal structure of cafarsite has been determined by means of three-dimensional counter data. Four chemical units $\text{Ca}_{5,9}\text{Mn}_{1,7}\text{Fe}_{3,0}\text{Ti}_{3,0}(\text{AsO}_3)_{12} \cdot 4-5\text{H}_2\text{O}$ are in the cubic unit cell with the lattice constant $a = 15,984 \pm 0,004 \text{ \AA}$. The space group is $T_h^2\text{-Pn}3$. The crystal structure was found by means of the symbolic addition procedure for the phase determination. The refinement of the structure was performed by the least squares method. Taking into account anisotropic temperature factors the weighted R value has been reduced to 7,9% for all reflections.

The As atoms have trigonal pyramidal coordination by the O atoms. The trigonal pyramids are not connected to each other. Ca(1), Ti, Mn(1) and [Fe(2), Mn(2)] build up deformed octahedra. The Ca(1)- and [Fe(2), Mn(2)]-octahedra share edges. Ca(2) is coordinated by eight O atoms in an irregular manner. The Ca(2)-polyhedra shares edges or corners with the octahedra building up the structure. Fe(1) is surrounded by four O atoms in a distorted quadratic arrangement. This coordination for Fe is very rare.

A new chemical analysis is presented based on double determinations by different methods. The trivalent arsenic could be established by spot tests. The formula deduced from the chemical weight percents is $(\text{CaO})_8(\text{Ti, Fe})_{6,6}\text{O}_{10}(\text{As}_2\text{O}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ slightly differing from the structure unit.

Zusammenfassung

Die Kristallstruktur von Cafarsit wurde mittels dreidimensionaler Zählrohrdaten bestimmt. Vier Formeleinheiten $\text{Ca}_{5,9}\text{Mn}_{1,7}\text{Fe}_{3,0}\text{Ti}_{3,0}(\text{AsO}_3)_{12} \cdot 4-5\text{H}_2\text{O}$ befinden sich in der kubischen Elementarzelle mit $a = 15,984 \pm 0,004 \text{ \AA}$. Die Raumgruppe ist $T_h^2\text{-Pn}3$. Die Struktur wurde durch direkte Phasenbestimmung nach dem symbolischen Additionsverfahren ermittelt. Die Verfeinerung mittels der Methode der kleinsten Quadrate ergab unter Berücksichtigung der anisotropen Temperaturfaktoren einen gewichteten R-Wert von 7,9% für alle Reflexe.

*) Mitteilung Nr. 278b. – Teil der Dissertation von A. Edenharter, Universität Bern 1976.

**) Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern, Sahlstrasse 6, 3012 Bern.

***) Institut für Kristallographie und Petrographie, ETH, 8092 Zürich, Sonneggstr. 5.

Die As-Atome sind trigonal-pyramidal von den O-Atomen koordiniert. Die trigonalen Pyramiden sind untereinander nicht verknüpft. Ca(1), Ti, Mn(1) und [Fe(2), Mn(2)] sind deformiert oktaedrisch von sechs O-Atomen umgeben. Die Ca(1)- und [Fe(2), Mn(2)]-Oktaeder haben gemeinsame Kanten. Ca(2) baut eine unregelmässige Achter-Koordination auf. Das Ca(2)-Polyeder ist wesentlich am Aufbau des Gitters beteiligt; es hat mit allen Oktaedern entweder gemeinsame Kanten oder Ecken. Fe(1) ist deformiert quadratisch von vier O-Atomen umgeben. Diese Fe-Koordination ist sehr selten.

Eine neue chemische Analyse wird vorgelegt, die auf unabhängigen Doppelbestimmungen beruht. Mit einem qualitativen Test ist die Anwesenheit von dreiwertigem Arsen bestätigt worden. Die chemisch ermittelte Formel lautet $(\text{CaO})_8(\text{Ti, Fe})_{6,6}\text{O}_{10}(\text{As}_2\text{O}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und weicht etwas von der Strukturformel ab.

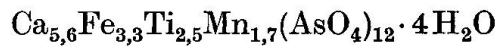
EINLEITUNG

Im Sommer 1963 fand ST. GRAESER (1966a, b; 1976) in den Gneisen der Monte Leone-Decke im Binnatal (Kt. Wallis, Schweiz) zwei neue Mineralien, Asbecasit und Cafarsit. Cafarsit ist ein dunkelbraunes, in dünnen Splintern hellrot durchscheinendes Mineral. Der Habitus wird meist durch eine Kombination von Würfel und Oktaeder (Kubooktaeder) bestimmt. Cafarsit kommt in relativ grossen Kristallen vor; so wurden im Sommer 1965 solche von über 3 cm Kantenlänge gefunden. Die Kristalle haben einen muscheligen Bruch und keine Spaltbarkeit. Eine vollständige Beschreibung der morphologischen, optischen, physikalischen und chemischen Daten des Cafarsits wurde von GRAESER (l. c.) gegeben. Da es sich um ein neues Mineral handelt, wurde von uns eine Strukturbestimmung durchgeführt.

EXPERIMENTELLES

Aus mehreren kleinen Kristallen und Bruchstücken von Cafarsit, die uns ST. GRAESER freundlicherweise zur Verfügung stellte, wurden wegen der relativ hohen Absorption ($\mu = 93 \text{ mm}^{-1}$) Kugeln geschliffen. Die folgenden röntgenographischen Untersuchungen wurden mit einer Kugel von $R = 0,0758 \text{ mm}$ ($\mu \cdot R = 7,05$) durchgeführt. Aus Weissenbergaufnahmen erhielten wir die kubische Raumgruppe $T_h^2\text{-Pn}3$. Die Gitterkonstante wurde aus geeichten Weissenberg-Rückstrahlungen mit einer Supper-Kamera (Durchmesser 114,6 mm) bestimmt. Die Verfeinerung von 48 vermessenen Reflexen nach der Methode der kleinsten Quadrate ergab $a = 15,984 \pm 0,004 \text{ \AA}$. Mit $Z = 4$ berechnet sich die röntgenographische Dichte zu $d_x = 3,57 \text{ gcm}^{-3}$. Mit einem Supper-Pace-Autodiffraktometer wurden $\parallel a$ die Intensitäten von total 6869 Reflexen gemessen. Die Intensitäten wurden bezüglich der Absorption, des Lorentz-Effekts und der Polarisation korrigiert. Jedem Reflex wurde auf Grund der Zählrohrstatistik

ein Gewicht $w = 1/\sigma^2(F_0)$ zugeordnet. Reflexe mit $I < 2,33 \sigma(I)$ wurden als nicht beobachtet kodifiziert. Anschliessend wurden die äquivalenten Reflexe gemittelt und wir erhielten einen Satz von 1300 kubisch unabhängigen Reflexen, von denen 614 als nicht beobachtet kodifiziert waren. Zu Beginn der Strukturuntersuchung lag uns eine von GRAESER (1966 b) publizierte chemische Analyse und die daraus berechnete Formel



von Cafarsit vor.

STRUKTURBESTIMMUNG UND VERFEINERUNG

Mehrere Versuche, die Pattersonsynthese direkt oder mittels der Minimumfunktion zu lösen, schlugen fehl. Schliesslich gelang es, die Struktur mit Hilfe der direkten Methoden zu finden. Die korrigierten Intensitäten wurden in normalisierte Strukturamplituden, E-Werte, umgerechnet. Die statistische Verteilung stimmt gut mit der theoretischen (in Klammern) überein.

$$\begin{array}{l} |E| > 1,0 \quad 31,6\% \quad (32,0\%) < |E| > 0,837 \quad (0,798) \\ |E| > 2,0 \quad 5,0\% \quad (5,0\%) < |E|^2 > 0,999 \quad (1,000) \\ |E| > 3,0 \quad 0,9\% \quad (0,3\%) < |E^2 - 1| > 0,914 \quad (0,968) \end{array}$$

Als Ausgangssatz wurden grosse E-Werte, die in möglichst vielen Paaren auftreten, ausgewählt und acht Kombinationen durchgerechnet. Davon schieden vier wegen zu hoher Q-Werte aus; von den restlichen vier wurde je eine E-Fouriersynthese berechnet und die Maxima entsprechend der chemischen Analyse mit den Metallatomen besetzt. Jedes der vier Modelle wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Während bei drei Modellen der R-Wert nicht unter 30% gesenkt werden konnte, erhielten wir für das vierte Modell mit den Metallagen, mit isotropen Temperaturfaktoren und den beobachteten Reflexen einen R-Wert von 18,3%. Die Sauerstofflagen wurden nach und nach mit Fourier- und Differenzfouriersynthesen bestimmt. Mit den 684 beobachteten Reflexen und mit anisotropen Temperaturfaktoren erhielten wir einen gewichteten R-Wert (R_w) von 7,0% und einen nicht gewichteten von 6,8% (R_{nw}). Wegen des hohen Anteils nicht beobachteter Reflexe (614) berechnet sich R_w zu 7,9% und R_{nw} zu 12,2% für alle Reflexe. Anomale Streuung wurde nicht berücksichtigt. Die endgültigen Parameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Hauptachsen der Temperaturellipsoide sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 1. Koordinaten und Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen in Cafarsit

$$\text{Temperaturfaktor} = \exp(-h^2B_{11} + k^2B_{22} + l^2B_{33} + hk2B_{12} + kl2B_{23} + kh2B_{13})$$

BESG	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	2B ₁₂	2B ₁₃	2B ₂₃
As (1)	0,85	0,3735 (1)	0,3735 (1)	0,0021 (1)	0,0021 (1)	0,0021 (1)	0,0001 (1)	0,0001 (1)	0,0001 (1)
As (2)	0,90	0,2300 (1)	0,9763 (1)	0,0022 (1)	0,0019 (1)	0,0020 (1)	0,0	0,0	0,0001 (1)
As (3)	0,68	0,3918 (1)	0,6399 (1)	0,0015 (1)	0,0010 (1)	0,0012 (1)	0,0	0,0003 (1)	0,0001 (1)
Ca (1)	0,98	0,1561 (4)	0,1561 (4)	0,0039 (1)	0,0039 (1)	0,0039 (1)	0,0017 (2)	0,0017 (2)	0,0017 (2)
Ca (2)	0,66	0,0934 (2)	0,6258 (2)	0,0005 (1)	0,0008 (1)	0,0006 (1)	-0,0001 (1)	0,0	0,0002 (1)
Ti	1,00	0,9511 (2)	0,75 (0)	0,0015 (1)	0,0019 (1)	0,0019 (1)	0,0	0,0	0,0003 (1)
Fe (1)	0,74	0,25 (0)	0,75 (0)	0,0122 (8)	0,0010 (2)	0,0017 (2)	0,0	0,0	0,0
Fe (2)	0,62	-0,0031 (2)	0,25 (0)	0,0015 (1)	0,0018 (1)	0,0016 (1)	0,0	0,0	0,0
Mn (1)	0,80	0,0	0,0	0,0019 (1)	0,0019 (1)	0,0019 (1)	0,0001 (1)	0,0001 (1)	0,0001 (1)
Mn (2)	0,30	-0,0031 (2)	0,25 (0)	0,0015 (1)	0,0018 (1)	0,0016 (1)	0,0	0,0	0,0
O (1)	0,97	-0,0027 (7)	0,9834 (6)	0,0025 (4)	0,0019 (4)	0,0025 (4)	0,0016 (3)	0,0	-0,0002 (4)
O (2)	0,94	0,3059 (7)	0,0032 (7)	0,0027 (4)	0,0024 (4)	0,0016 (4)	-0,0001 (4)	-0,0008 (4)	0,0003 (3)
O (3)	1,00	0,2915 (7)	0,6332 (6)	0,0029 (4)	0,0017 (4)	0,0024 (4)	-0,0002 (4)	0,0005 (4)	0,0003 (4)
O (4)	0,87	0,1657 (7)	0,7367 (7)	0,0018 (4)	0,0018 (4)	0,0013 (3)	0,0004 (3)	0,0	-0,0002 (3)
O (5)	1,00	0,1730 (13)	0,5911 (12)	0,0071 (10)	0,0071 (10)	0,0051 (8)	0,0057 (9)	0,0029 (7)	0,0031 (8)
O (6)	1,00	0,0329 (7)	0,6621 (8)	0,0023 (4)	0,0027 (4)	0,0025 (4)	-0,0005 (4)	0,0008 (4)	-0,0007 (4)
O (7)	1,00	0,1746 (12)	0,4148 (11)	0,0062 (9)	0,0059 (8)	0,0020 (5)	-0,0029 (7)	-0,0003 (6)	-0,0002 (5)

Tabelle 2. Achsenlänge und Winkel der Temperaturellipsoide in Cafarsit

Atom	$B_{\text{isotr.}}$	Achse	$\sqrt{u^2}$	Winkel mit		
				a	b	c
As(1)	2,11 Å ²	1	0,158 Å	113,7°	113,7°	34,7°
		2	0,158	65,5	65,5	144,1
		3	0,174	54,7	54,7	54,8
As(2)	2,07	1	0,155	87,5	154,7	64,9
		2	0,163	91,5	114,8	155,1
		3	0,169	2,9	88,4	92,4
As(3)	1,26	1	0,106	108,2	138,7	54,5
		2	0,121	63,6	131,0	127,6
		3	0,148	32,9	86,2	57,4
Ca(1)	3,97	1	0,169	107,6	107,6	25,2
		2	0,169	107,6	107,6	25,2
		3	0,306	54,7	54,7	54,7
Ca(2)	0,63	1	0,070	138,9	115,0	59,7
		2	0,084	129,1	75,7	137,4
		3	0,109	100,8	29,3	63,1
Ti	1,80	1	0,138	0,0	90,0	90,0
		2	0,143	90,0	45,0	135,0
		3	0,170	90,0	44,9	45,1
Fe(1)	5,05	1	0,112	90,0	0,0	90,0
		2	0,147	90,0	90,0	180,0
		3	0,397	0,0	90,0	90,0
Fe(2), Mn(2)	1,68	1	0,141	0,0	90,0	90,0
		2	0,144	90,0	81,2	171,2
		3	0,152	90,0	8,8	81,2
Mn(1)	1,88	1	0,150	113,5	113,5	34,3
		2	0,151	65,2	65,2	143,7
		3	0,162	54,7	54,7	54,8
O(1)	2,36	1	0,086	128,9	39,6	83,8
		2	0,180	98,8	89,2	171,1
		3	0,224	139,7	129,6	83,7
O(2)	2,24	1	0,120	64,8	100,8	27,7
		2	0,175	109,7	160,2	92,2
		3	0,200	147,2	73,7	62,4
O(3)	2,36	1	0,136	106,6	148,3	63,8
		2	0,171	65,3	121,7	137,8
		3	0,205	30,4	91,6	59,6
O(4)	1,67	1	0,126	102,5	68,1	25,5
		2	0,141	137,6	57,2	113,7
		3	0,167	129,7	138,9	80,9
O(5)	6,55	1	0,133	46,3	136,1	87,1
		2	0,203	71,0	75,6	155,8
		3	0,436	49,8	49,7	66,0
O(6)	2,56	1	0,145	131,1	78,2	43,5
		2	0,163	123,6	141,7	106,2
		3	0,223	59,2	125,8	51,0
O(7)	4,81	1	0,158	78,5	79,7	15,5
		2	0,208	48,4	45,7	105,5
		3	0,339	136,1	46,2	88,8

BESCHREIBUNG DER STRUKTUR

Die Atomabstände und Bindungswinkel sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt. Fig. 1 und Fig. 2 zeigen eine Zentralprojektion der Struktur des Cafarsits $\parallel a$ (Fig. 2 mit Temperaturellipsoiden). Die Koordinationspolyeder um die Metallatome sind in den Figuren 3, 4 und 5 dargestellt.

Der Fundamentalbereich (asymmetrische Einheit) des Cafarsits enthält 17 Atome, die auf 16 Lagen verteilt sind (Tabelle 1). Alle Metallagen, ausser derjenigen von Ti, sind teilweise besetzt (BESG in Tabelle 1). Die Strukturbestimmung ergab, dass die Arsenatome nicht, wie aus der früheren chemischen Formel zu folgern wäre, von vier O-Atomen tetraedrisch (AsO_4), sondern von drei O-Atomen trigonal-pyramidal (AsO_3) koordiniert sind (Fig. 3). Die (AsO_3)-Pyramiden sind nicht miteinander verknüpft. Die mittleren (As-O)-Abstände betragen 1,78, 1,76 und 1,76 Å. Sie sind etwas kürzer als der mittlere (As-O)-Abstand beim Finnemanit von 1,81 Å (GABRIELSON, 1957). Im Asbecasit fanden CANNILLO et al. (1969) einen mittleren Abstand von 1,80 Å; der mittlere Winkel O-As-O beträgt $95^\circ 57'$. Im Cafarsit haben wir mittlere Bindungswinkel von

Tabelle 3. Atomabstände in Cafarsit

Zentralatom	Anzahl	Ligand	Abstand (Å)	Mittel
As(1)	3	O(7)	$1,78 \pm 0,02$	1,78
As(2)		O(1)	$1,74 \pm 0,01$	1,76
		O(2)	$1,74 \pm 0,01$	
		O(3)	$1,79 \pm 0,01$	
As(3)		O(6)	$1,73 \pm 0,01$	1,76
		O(5)	$1,75 \pm 0,02$	
		O(4)	$1,80 \pm 0,01$	
Ca(1)	3	O(7)	$2,33 \pm 0,02$	2,44
	3	O(2)	$2,54 \pm 0,01$	
Ca(2)		O(1)	$2,33 \pm 0,01$	2,50
		O(6)	$2,39 \pm 0,01$	
		O(3)	$2,42 \pm 0,01$	
		O(4)	$2,48 \pm 0,01$	
		O(5)	$2,54 \pm 0,02$	
		O(1)	$2,58 \pm 0,01$	
		O(3)	$2,60 \pm 0,01$	
		O(2)	$2,62 \pm 0,01$	
Ti	2	O(6)	$1,96 \pm 0,01$	2,01
	2	O(3)	$1,98 \pm 0,01$	
	2	O(4)	$2,08 \pm 0,01$	
Fe(1)	4	O(4)	$2,14 \pm 0,01$	2,14
Fe(2), Mn(2)	2	O(5)	$1,92 \pm 0,02$	1,96
	2	O(7)	$1,93 \pm 0,02$	
	2	O(2)	$2,02 \pm 0,01$	
Mn(1)	6	O(1)	$2,22 \pm 0,01$	2,22

Tabelle 4. Bindungswinkel in Cafarsit

As(1)		Ca(2)	
O(7)-As(1)-O(7)	96,4 ± 0,8°	O(4)-Ca(2)-O(3)'	87,2 ± 0,4°
		-O(5)	87,0 ± 0,5
		-O(6)	87,7 ± 0,4
As(2)		O(5)-Ca(2)-O(6)	61,2 ± 0,6
O(1)-As(2)-O(2)	97,4 ± 0,5		
-O(3)	93,8 ± 0,5	Ti	
O(2)-As(2)-O(3)	96,0 ± 0,5	O(3)-Ti-O(3)	177,8 ± 1,3
		-O(4)	83,9 ± 0,4
As(3)		-O(4)	97,8 ± 0,4
O(6)-As(3)-O(5)	92,3 ± 0,7	-O(6)	87,0 ± 0,5
-O(4)	101,2 ± 0,5	-O(6)	91,5 ± 0,5
O(5)-As(3)-O(4)	95,5 ± 0,8	O(4)-Ti-O(4)	82,2 ± 0,5
		-O(6)	90,9 ± 0,5
Ca(1)		O(6)-Ti-O(6)	96,5 ± 0,5
O(2)-Ca(1)-O(2)	98,2 ± 0,4	Fe(1)	
-O(7)	81,8 ± 0,6	O(4)-Fe(1)-O(4)	79,2 ± 0,4
-O(7)	66,8 ± 0,5	-O(4)	102,0 ± 0,4
O(7)-Ca(1)-O(7)	111,8 ± 0,7	-O(4)	168,6 ± 1,3
-O(2)	164,7 ± 0,7	Fe(2), Mn(2)	
Ca(2)		O(2)-Fe(2), Mn(2)-O(2)	174,3 ± 1,5
O(1)-Ca(2)-O(1)'	72,9 ± 0,5	-O(5)	87,4 ± 0,6
-O(2)	79,2 ± 0,4	-O(5)	96,7 ± 0,7
-O(3)	120,7 ± 0,3	-O(7)	85,8 ± 0,6
-O(3)'	79,1 ± 0,4	-O(7)	90,1 ± 0,6
-O(5)	101,7 ± 0,6	O(5)-Fe(2), Mn(2)-O(5)	85,7 ± 0,8
-O(6)	87,3 ± 0,4	-O(7)	94,3 ± 0,8
O(2)-Ca(2)-O(3)	62,7 ± 0,3	O(7)-Fe(2), Mn(2)-O(7)	85,8 ± 0,8
-O(4)	114,3 ± 0,4	Mn(1)	
-O(5)	63,7 ± 0,5	O(1)-Mn(1)-O(1)	97,8 ± 0,4
-O(6)	118,7 ± 0,4	-O(1)	82,2 ± 0,4
O(3)-Ca(2)-O(1)'	77,9 ± 0,4	-O(1)	180,0 ± 0,0
-O(4)	67,2 ± 0,4		

96,4, 95,7 und 96,3°. Die (As-O)-Abstände im Cafarsit sind gegenüber den bis jetzt aus der Literatur bekannten Abständen leicht verkürzt, jedoch deutlich länger als die (As-O)-Bindungen bei tetraedrisch koordiniertem Arsen. Bei (AsO₄)-Gruppen haben wir mittlere (As-O)-Abstände von 1,68 Å (z. B. MACHATSCHKI, 1935; P. B. MOORE, 1967). Für kovalente (As-O)-Bindungen lässt sich nach PAULING (1962) ein Abstand von 1,84 Å (As^{IV}: 1,18 Å, O: 0,66 Å) berechnen. Unter Berücksichtigung der Elektronegativitäten ($x_{\text{O}} = 3,5$ und $x_{\text{As}} = 2,0$) erhält man für die (As-O)-Bindung einen Ionenanteil von 43%. Die mittleren (O-O)-Abstände in den (AsO₃)-Pyramiden betragen 2,65, 2,61 und 2,62 Å (Tabelle 5).

Im Cafarsit baut Ca zwei verschiedene Polyeder auf. Während Ca(1) (spezielle Lage 8e) verzerrt oktaedrisch von sechs O-Atomen umgeben ist, hat Ca(2) (in allgemeiner Lage) acht nächste Nachbarn in Form eines stark verzerrten Würfels (Fig. 4). Für das Ca(1)-Oktaeder beträgt der mittlere (Ca-O)-Abstand 2,44 Å (mittlerer Abstand im CaO-Gitter: 2,40 Å); im Ca(2)O₈-Polyeder variieren

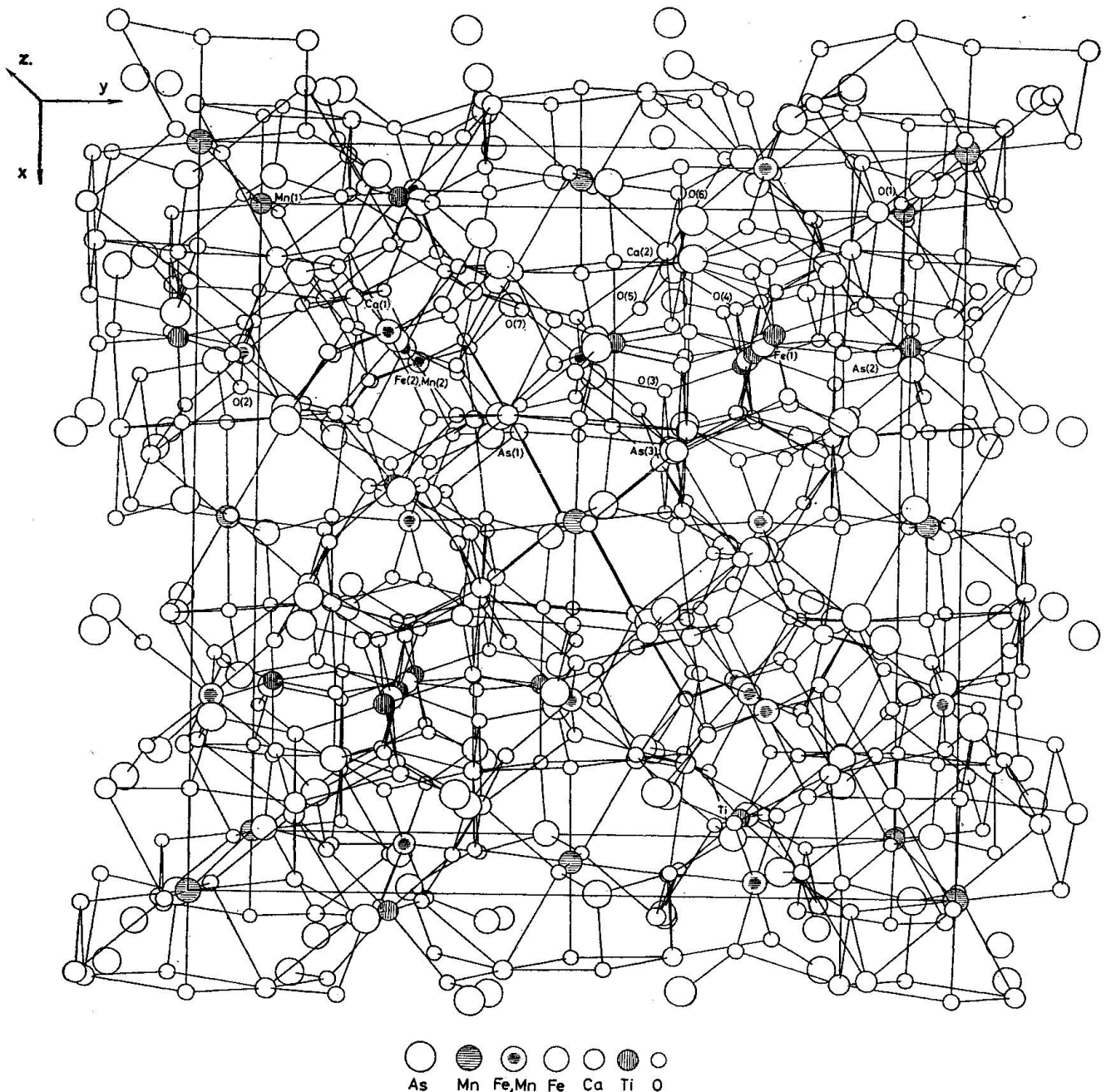


Fig. 1. Zentralprojektion der Struktur von Cafarsit $\parallel a$.

die Abstände von 2,33 bis 2,62 Å, im Mittel 2,50 Å. CANNILLO et al. fanden im Asbecasit für das CaO_3 -Antiprisma Abstände von 2,433 bis 2,560 Å und einen Mittelwert von 2,475 Å.

Ti in der speziellen Lage 12g baut ein leicht verzerrtes Oktaeder auf (Fig. 4). Die (Ti-O)-Abstände liegen zwischen 1,96 und 2,08 Å; der Mittelwert beträgt 2,01 Å und ist vergleichbar mit dem (Ti-O)-Abstand von 1,97 Å im Rutil. Ebenfalls nur leicht verzerrt ist das Mn(1)-Oktaeder (Fig. 5). Mn(1) liegt in der spe-

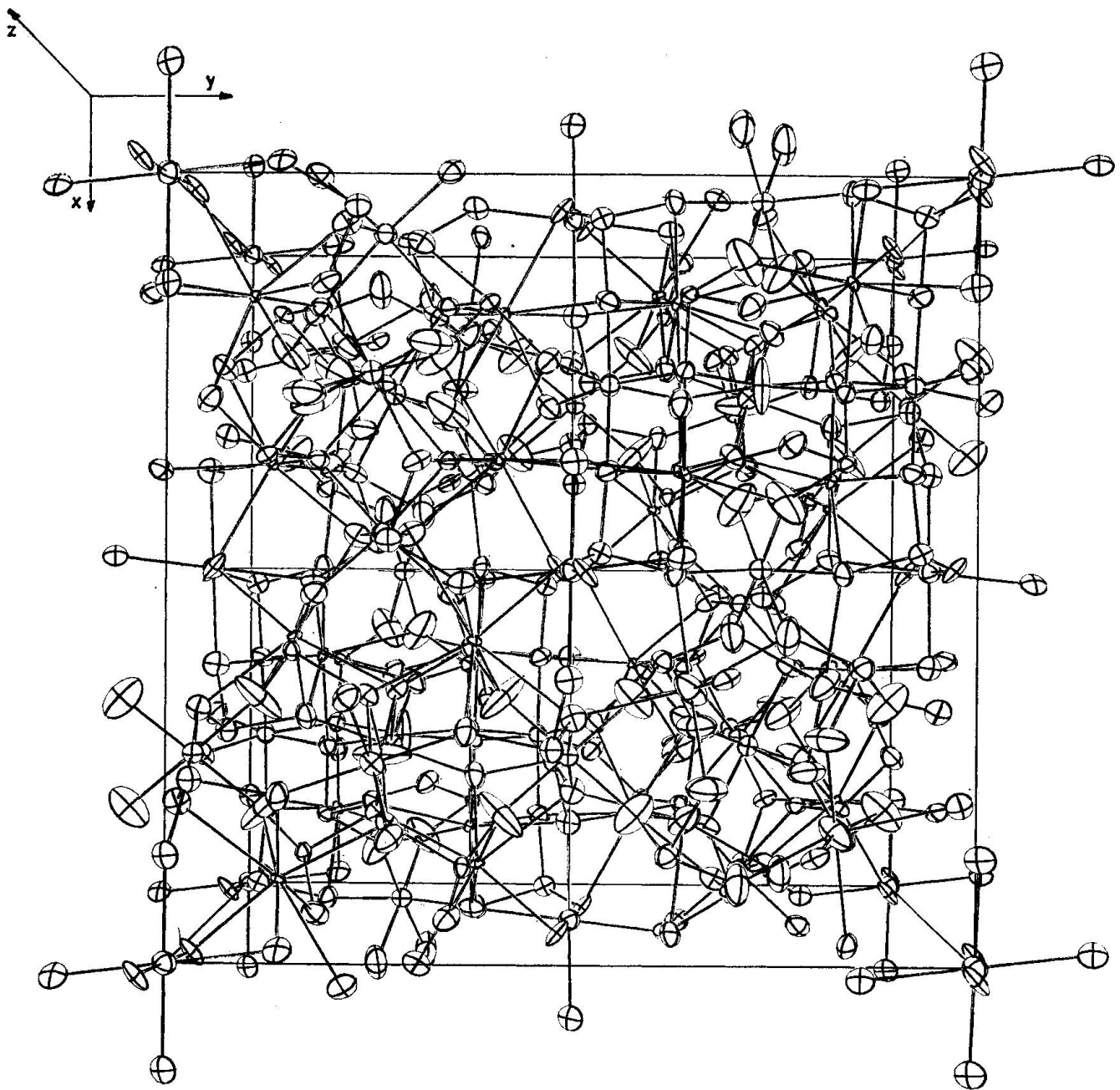


Fig. 2. Zentralprojektion der Struktur von Cafarsit $\parallel a$ (mit Temperaturellipsoiden).

ziellen Lage 4b und ist von sechs O-Atomen im Abstand von 2,22 Å umgeben. Im Flinkit (MOORE, 1967) beträgt der Abstand im Mittel 2,19 Å, im MnO-Gitter 2,21 Å.

Die spezielle Lage 12g ist von Fe, Mn in statistischer Verteilung besetzt (BESG in Tabelle 1). [Fe(2), Mn(2)] ist von sechs O-Atomen in Abständen von 1,92 bis 2,02 Å (Mittel 1,96 Å) leicht verzerrt oktaedrisch umgeben (Fig. 5). Die spezielle Lage 6d wurde mit Fe besetzt. Fe(1) ist von vier O-Atomen verzerrt

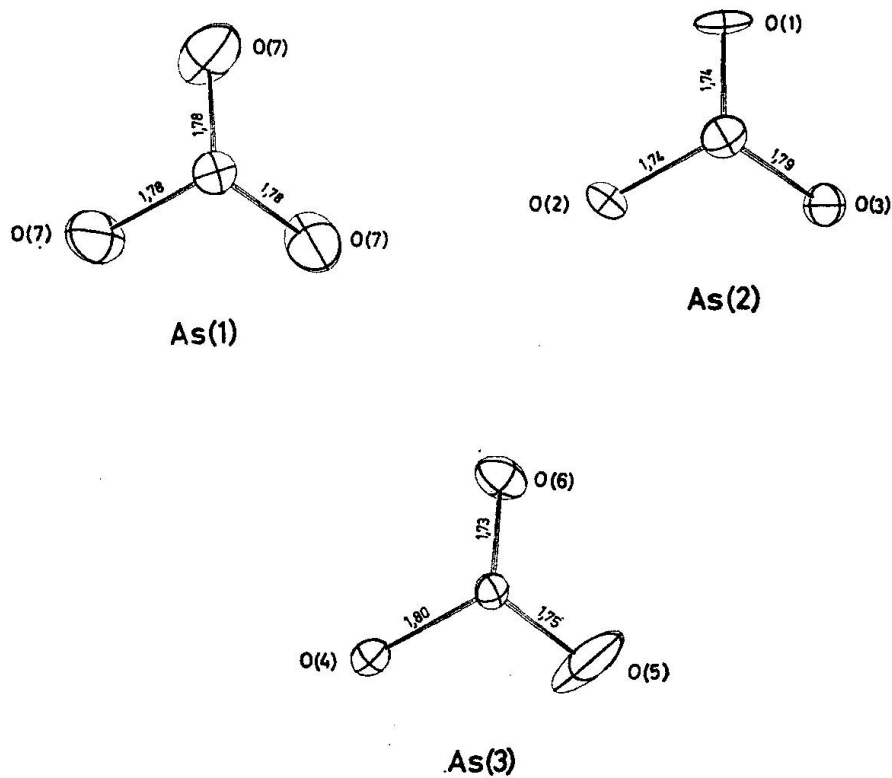


Fig. 3. Die As-Pyramiden in Cafarsit.

Tabelle 5. (O-O)-Abstände in den (AsO₃)-Pyramiden

	As(1)	
O(7) - O(7)		2,65 ± 0,02 Å
	As(2)	
O(1) - O(3)		2,58 ± 0,02
O(1) - O(2)		2,61 ± 0,02
O(2) - O(3)		2,63 ± 0,02
	As(3)	
O(5) - O(6)		2,51 ± 0,02
O(5) - O(4)		2,63 ± 0,02
O(6) - O(4)		2,73 ± 0,02

quadratisch im Abstand von 2,14 Å umgeben (Fig. 5). Diese Koordination ist für Fe ungewöhnlich und es sind nur wenige Beispiele aus der Literatur bekannt. So fand PABST (1943) in der Struktur von Gillespit Fe in Vierer-Koordination. Neuere Untersuchungen von HAZEN and BURNHAM (1974) an Gillespit bestätigten diese Koordination. Im Joaquinitt fanden CANNILLO et al. (1972) Fe in deformiert quadratischer Vierer-Koordination mit einem mittleren (Fe-O)-Abstand von 2,18 Å, der nahe bei dem von uns erhaltenen liegt. In der Struktur von Eudialyt fanden GIUSEPPETTI et al. (1971) ebenfalls diese Fe-Koordination

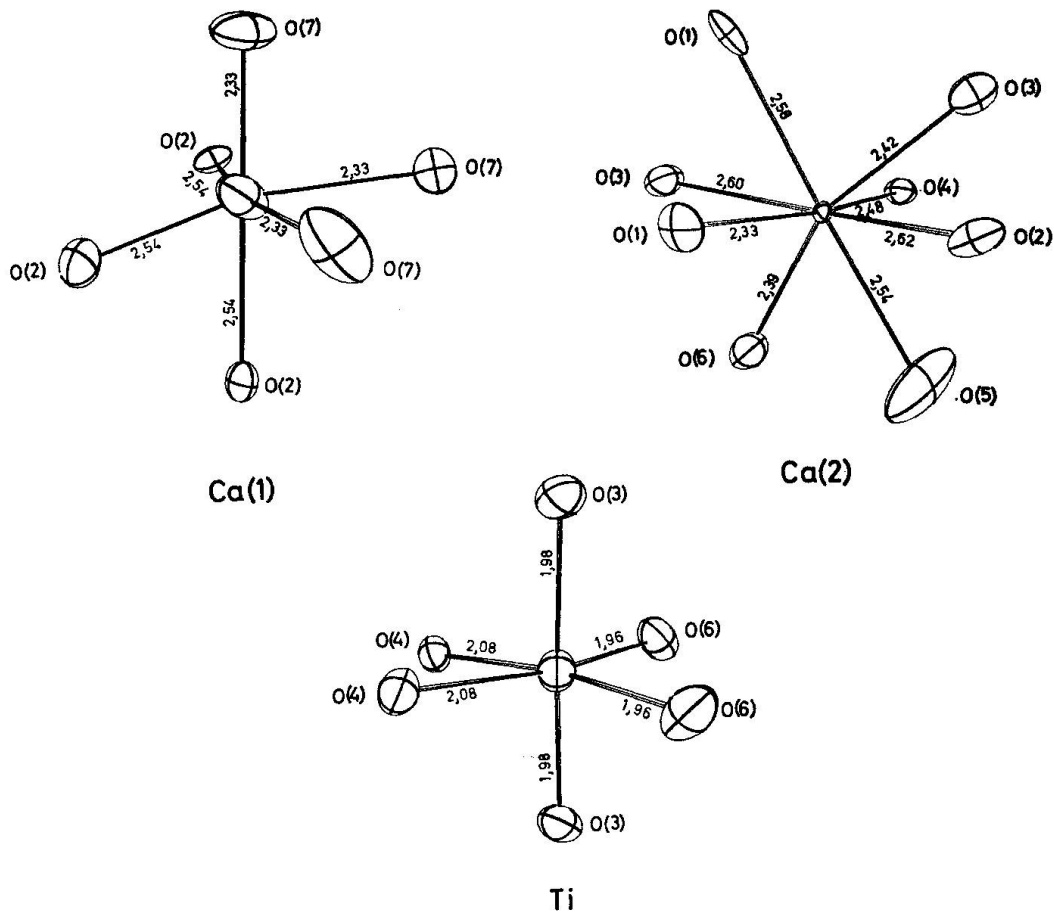


Fig. 4. Die Ca- und Ti-Polyeder in Cafarsit.

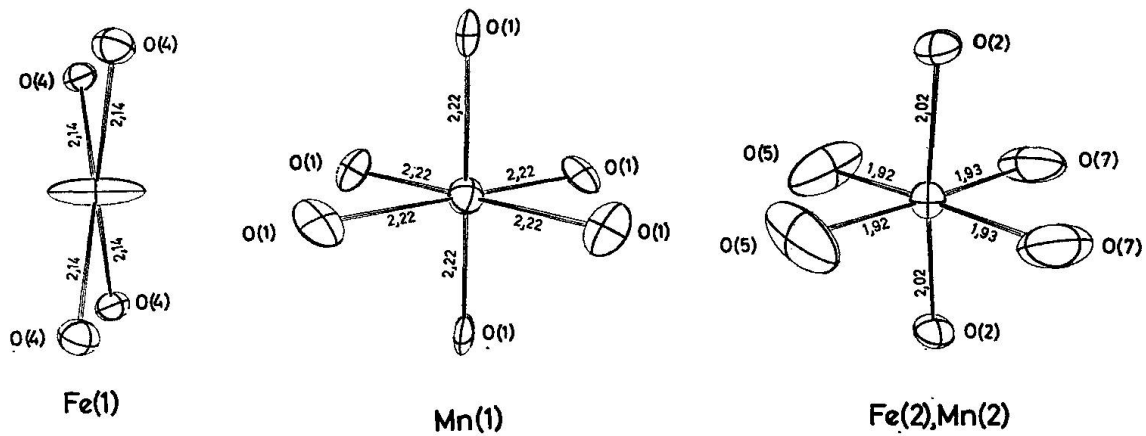


Fig. 5. Die Fe(1)-, Mn(1)- und [Fe(2), Mn(2)]-Polyeder in Cafarsit.

mit einem mittleren (Fe-O)-Abstand von 2,038 Å. Wie im Eudialyt zeigt das Fe(IV) auch im Cafarsit eine starke anisotrope Bewegung senkrecht zur Ebene der quadratischen Koordination (Fig. 5 und Tabelle 2); daraus lässt sich schließen, dass diese Koordination nicht sehr stabil ist.

Eine Beschreibung des Aufbaus des dreidimensionalen Gitters aus den Koordinationspolyedern ist recht schwierig, da das Gitter zum Beispiel keinerlei Schichtbildung aufweist. Eine bemerkenswerte Eigenschaft wurde bereits mitgeteilt, dass nämlich die (AsO₃)-Pyramiden nicht miteinander verknüpft sind. Betrachtet man die in der Struktur vorhandenen Metalloctaeder, so erkennt man, dass das Ca(1)-Oktaeder mit drei [Fe(2), Mn(2)]-Oktaedern gemeinsame Kanten hat, während jedes [Fe(2), Mn(2)]-Oktaeder mit zwei Ca(1)-Oktaedern zwei Kanten gemeinsam hat. Die Mn(1)- und Ti-Oktaeder sind isoliert; sie haben weder mit den Ca(1)- noch mit den [Fe(2), Mn(2)]-Polyedern gemeinsame O-Atome (Fig. 6). Die quadratische Viererkoordination von Fe(1) verknüpft zwei Ti-Oktaeder über gemeinsame Kanten. Das [Ca(2) O₈]-Polyeder trägt wesentlich zur Verknüpfung der Oktaeder bei. Es besitzt je eine gemeinsame Kante mit dem Mn(1)-, [Fe(2), Mn(2)]- und dem Ti-Oktaeder; ausserdem hat es mit dem Ca(1)-Oktaeder und der quadratischen Fe(1)-Koordination eine ge-

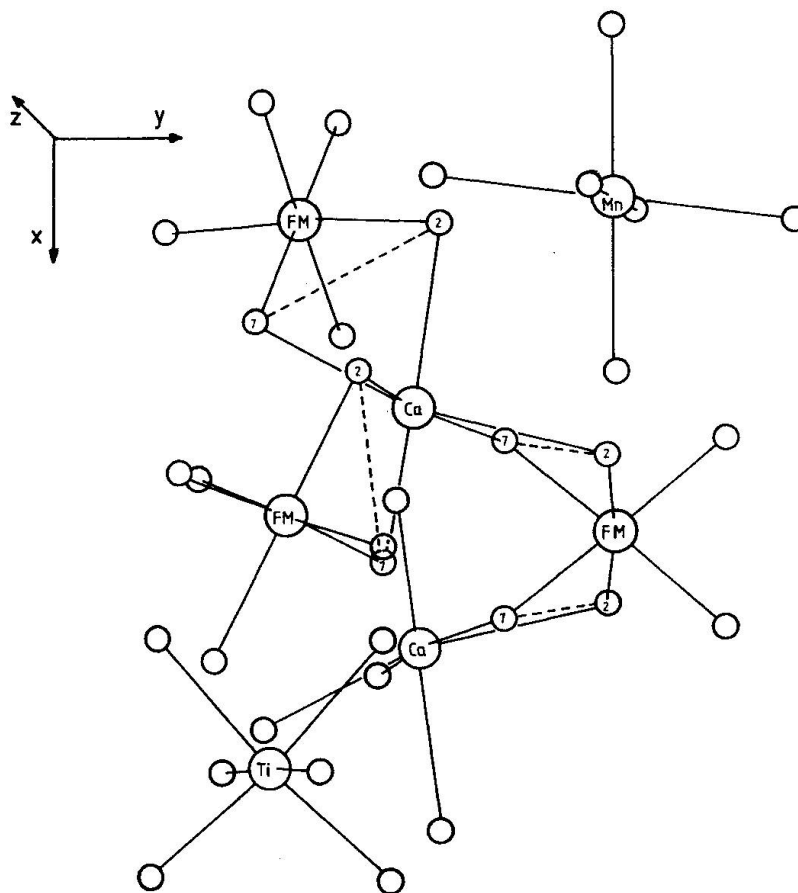


Fig. 6. Die Verknüpfung der Oktaeder in Cafarsit.

meinsame Ecke. Von den (AsO₃)-Pyramiden hat diejenige von As(1) gemeinsame Ecken mit den Ca(1)- und [Fe(2), Mn(2)]-Oktaedern [O(7)]. Die As(2)-Pyramiden haben mit allen Oktaedern und mit dem [Ca(2) O₈]-Polyeder gemeinsame Ecken, während die As(3)-Pyramiden mit den Fe(1)-, Ti-, [Fe(2), Mn(2)]- und Ca(2)-Polyedern verknüpft sind.

Sieht man von den As(2)-Pyramiden ab, so stellt man fest, dass in der Umgebung des Mn(1) die Struktur des Cafarsits relativ grosse Hohlräume aufweist. Immerhin berechnet sich der [O(1)-O(1)]-Abstand zweier identischer Mn(1) Oktaeder zu $\approx 11,5 \text{ \AA}$, und dieser beachtliche Hohlraum wird nur durch die As(2)-Pyramiden etwas eingeschränkt. Eine am Ende der Verfeinerung berechnete Differenzfouriersynthese zeigt keine signifikanten Maxima, jedoch könnte dort statistisch verteilt Kristallwasser vorliegen. Es gelang jedoch nicht, mögliche Lagen für eine statistische Verteilung der Sauerstoffatome zu finden.

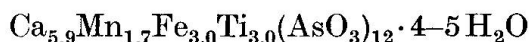
Die nach der elektrostatischen Valenzregel von Pauling berechneten Bindungsstärken sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6. *Elektrostatische Balance*

Anion	Koordinierende Kationen	Bindungsstärke der Kationen unter Berücksichtigung der Besetzungszahl	Bindungsstärke von Sauerstoff unter Berücksichtigung der Besetzungszahl	Balance
O(1)	Mn(1), Ca(2), Ca(2), As(2)	1,50	1,94	-0,44
O(2)	Ca(1), Ca(2), Fe(2), Mn(2), As(2)	1,69	1,88	-0,19
O(3)	Ti, Ca(2), Ca(2), As(2)	1,90	2,00	-0,10
O(4)	Ti, Ca(2), Fe(1), As(3)	1,88	1,74	+0,14
O(5)	Ca(2), Fe(2), Mn(2), As(3)	1,15	2,00	-0,85
O(6)	Ca(2), Ti, As(3)	1,51	2,00	-0,49
O(7)	Ca(1), Fe(2), Mn(2), As(1)	1,48	2,00	-0,52

Die Bindungsstärken wurden unter Berücksichtigung der Besetzungszahlen berechnet, und man erhält besonders schlechte Übereinstimmung für die Atome O(1), O(5), O(6) und O(7). Die Lagen O(5) und O(7) haben auch einen hohen Temperaturfaktor.

Die Strukturbestimmung ergab:



Die Valenzen sind nur dann ausgeglichen, wenn man annimmt, dass Mn(1) (in 4b) und Fe(1) (in 6d) in zweiwertigem Zustand vorliegen, während die Lage 12f von Fe(2), Mn(2) in dreiwertigem Zustand besetzt ist (siehe auch Tabelle 1). Formuliert man den Cafarsit als gemischtes Oxid, so erhält man aus obiger Strukturformel



Die Übereinstimmung mit der chemischen Analyse (siehe unten) ist befriedigend, wenn man berücksichtigt, dass die Elemente Fe, Mn und Ca, Ti im Pe-

riodensystem dicht nebeneinander liegen und deshalb röntgenographisch nicht unterschieden werden können, sondern nur auf Grund ihrer Bindungsabstände zu identifizieren sind.

In der Zwischenzeit wurde eine grosse Anzahl von Cafarsitkristallen gefunden. Mit Hilfe von Neutronenbeugung an einem Einkristall könnten die Lagen von Mn, Ti und H sehr genau bestimmt werden, da ihre Streuamplituden negativ sind. Ein Vergleich zur röntgenographischen Strukturuntersuchung wäre recht interessant.

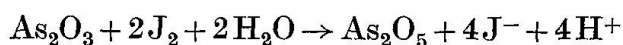
CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN

Bei der 1966 publizierte Cafarsitanalyse (GRAESER, 1966b) gingen wir (Thommen und Weibel) von der irrtümlichen Annahme aus, es handle sich um ein Arsenat. Verbindungen von As(III) und As(V) mit mehrwertigen Metallen kann man nämlich mittels chemischer Analyse nur schwer unterscheiden, da viele Arsenite und Arsenate von nichtoxidierenden Säuren kaum gelöst werden. Es fiel uns aber schon damals auf (mündliche Mitteilung an ST. GRAESER), dass die komplizierten Formelverhältnisse für ein Arsenat höchst unwahrscheinlich schienen.

Die Unterschiede in den Metalloxiden unserer früheren und dieser neuen Analyse legen die Vermutung nahe, dass beim Cafarsit ein gemischtes Oxid ohne stöchiometrisch ganz feste Zusammensetzung vorliegt. Die neue Analyse beruht auf sorgfältigen Doppelbestimmungen nach verschiedenen, unabhängigen Methoden (Mikrosonde, Atomabsorption, Komplexometrie). Auch das Wasser ist zweimal ermittelt (Penfield und Absorption im Ringofen). Man berücksichtige, dass wir Strukturuntersuchung und chemische Analyse nicht an den gleichen Kristallen ausführten.

Die chemische Formel ist ebenso wie die strukturelle auf 36 Sauerstoffatome oder 12AsO_3 bezogen, was einem Viertel der Elementarzelle entspricht. Die wichtigsten Abweichungen bei den zwei Formeln betreffen den Wassergehalt, der von uns (Ayranci) besonders sorgfältig bestimmt wurde, und in geringerem Mass die Summe der Metallatome. In der strukturellen Formel ist offensichtlich zu viel Wasser enthalten. Bei Ca ist der Atomersatz durch Na, bei Ti der durch Al zu beachten.

Für den qualitativen Nachweis von dreiwertigem Arsen im Cafarsit kann man Jod-Stärke verwenden. Mit Salzsäure bringt man geringe Mengen des Minerals in Lösung und schwächt dann die Säure ab. In essigsaurer Lösung wird Jod-Stärke durch As(III) entfärbt. Die Reaktion lautet:



und ist bei Cafarsit positiv.

Tabelle 7. Cafarsit: neue Analyse und Formelzahlen

Gewichtsprozent		Formelzahlen, auf 36 Sauerstoff bezogen		Formel- zahl für Sauerstoff	
CaO	16,5	Ca	6,35	7,91	6,35
MnO	2,6	Mn	0,79		0,79
Na ₂ O	1,1	Na	0,77	6,47	0,39
TiO ₂	14,1	Ti	3,81		7,62
SnO ₂	0,13	Sn	0,02	36,00	0,04
Al ₂ O ₃	0,7	Al	0,30		0,45
FeO	7,8	Fe ^{II}	2,34		2,34
As ₂ O ₃	55,0	As ^{III}	12,01		18,02
H ₂ O	1,6	O			
	99,53	H ₂ O	1,92		

Idealisierte Formel: $(\text{CaO})_8(\text{Ti, Fe}^{\text{II}})_{6,5}\text{O}_{10}(\text{As}_2\text{O}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Analysenmethoden: Mikrosonde: R. GUBSER

Atomabsorption, Komplexometrie, Wasserbestimmung: Dr. B. AYRANCI

Wir sind Herrn Privatdozent Dr. ST. GRAESER (Basel) für die Cafarsitkristalle und Privatdozent Dr. P. ENGEL (Bern) für verschiedene Hilfe zu Dank verpflichtet. Ferner danken wir den Herren Dr. AYRANCI und R. GUBSER (beide Zürich) für die tatkräftige Mithilfe bei der chemischen Laborarbeit. Die Untersuchung wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.228-0.74) und von der Stiftung Entwicklungsfonds Seltene Metalle unterstützt, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Die Berechnungen wurden auf der IBM 370 der BEDAG, Bern, mit den Programmen MULTAN-74 (DECLERCQ, GERMAIN, MAIN, WOOLFSON, 1973) und RFINE (L. W. FINGER, 1969) durchgeführt.

Eine F_o-, F_c-Tabelle wurde dieser Arbeit nicht beigelegt. Sie liegt als Computer-Ausgabe vor und kann angefordert werden.

Literatur

- CANNILLO, E., G. GIUSEPPETTI and C. TADINI (1969): The crystal structure of asbecasite. *Accademia Nazionale dei Lincei Serie VIII*, Vol. XLVI, fasc. 4, 457-467.
- CANNILLO, E., F. MAZZI and G. ROSSI (1972): The structure type of joaquinite. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 17, 233-246.
- DECLERCQ, J. P., G. GERMAIN, P. MAIN and M. M. WOOLFSON (1973): On the application of phase relationships to complex structures. V. Finding the solution. *Acta Crystallogr. A* 29, 31-2342.
- FINGER, L. W. (1969): Determination of cation distributions by least squares refinement of single crystal x-ray data. *Carnegie Inst. Wash. Year Book* 67, 216-217.
- GABRIELSON, O. (1957): The crystal structure of finnemanite $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{AsO}_3)_3$. *Arkiv. Mineralogi och Geologi* 2, 1-8.
- GIUSEPPETTI, G., F. MAZZI and C. TADINI (1971): The crystal structure of eudialyte. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 16, 105-127.
- GRAESER, ST. (1966a): Zwei neue Mineralien aus dem Binnatal. *Uerner Mineralienfreund* 4, 37-42.
- (1966b): Asbecasit und Cafarsit, zwei neue Mineralien aus dem Binnatal (Kt. Wallis). *Schweiz. Mineralog. Petrogr. Mitt.* 46, 367-375.

- GRAESER, ST. and A. G. ROGGIANI (1976): Occurrence and genesis of rare arsenate and phosphate minerals around Pizzo Cervandone, Italy/Switzerland. *Rend. Soc. Ital. Min. Petr.* 32, 279–288.
- HAZEN, R. M. and C. W. BURNHAM (1974): The crystal structure of gillespite I and II: A structure determination at high pressure. *Amer. Min.* 59, 1166–1176.
- MOORE, P. B. (1967): Crystal chemistry of the basic manganese arsenate minerals. 1. The crystal structures of flinkite $Mn_2^{2+}Mn^{3+}(OH)_4AsO_4$ and retzian $Mn_2^{2+}Y^{3+}(OH)_4AsO_4$. *Amer. Min.* 52, 1603–1613.
- PABST, A. (1943): Crystal structure of gillespite, $BaFeSi_4O_{10}$. *Amer. Min.* 28, 372–390.
- PAULING, L. (1962): *Die Natur der chemischen Bindung*. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse.

Manuskript eingegangen am 31. Januar 1977.