

Die Kristallstruktur von synthetischem Ellisit, Tl_3AsS_3 *

Mitar Gostojić

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern,
Sahlstrasse 6, CH-3012 Bern, Schweiz

Eingegangen am 19. März 1979

Abstract. The crystal structure of synthetic ellisite, Tl_3AsS_3 , has been determined by means of 3d-counter data. The space group is C_{3v}^5-R3m with $a_{\text{rtho}} = 5.9967(6)$ Å, $\alpha_{\text{rtho}} = 105.88(1)^\circ$, $Z = 1$ ($a_{\text{hex}} = 9.5707(5)$ Å, $c_{\text{hex}} = 6.9888(4)$ Å). The structure was solved by a 3d-Pattersonfunction and a full-matrix least-squares refinement with anisotropic temperature factors and anomalous dispersion to an R -value of 5.8% for the observed reflections.

The Tl atom is surrounded by three S atoms in a trigonal-pyramidal arrangement at distances between 3.048 Å and 3.095 Å (mean: 3.063 Å) and by two additional S atoms at a distance of 3.444 Å. The As atom shows the usual trigonal-pyramidal coordination by the S atoms (As–S = 2.227 Å). The structure is built up by the threedimensional network of the Tl-polyhedra together with the As-pyramids.

Einleitung

Im Rahmen hydrothermalen Untersuchungen im System $\text{Tl}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ konnte eine Tl-reiche Phase der chemischen Zusammensetzung Tl_3AsS_3 synthetisiert werden (Edenharter, Peters 1979). Tl_3AsS_3 , Ellisit, wurde erstmals von Dickson und Radke 1978 im Zusammenhang mit anderen Tl-haltigen Mineralien der Carlin-Gold-Mine in Nevada erwähnt. Ellisit ist die Tl-reichste Verbindung der bisher bekannten reinen Tl–As-Sulfosalze ($\text{Tl}_2\text{S}:\text{As}_2\text{S}_3 = 3:1$). Wir haben eine Kristallstrukturbestimmung durchgeführt, um einen Beitrag zur Kristallchemie des Thalliums in den bis jetzt wenig untersuchten Tl-Sulfosalzen zu leisten; außerdem ließ das Verhältnis

* Herrn Professor W. Nowacki zum 70. Geburtstag gewidmet
Mitt.-Nr. 320 der Abteilung für Kristallographie der Universität Bern, Mitt.-Nr. 95 über Sulfide

Metall- zu Schwefelatome ($\frac{4}{3}$) bei einem φ -Wert von 3 (Nowacki 1968, 1969) eine interessante Koordination des Tl erwarten.

Experimentelles

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurde aus den vorhandenen synthetischen Kristallen ein längs einer der rhomboedrischen Achsen gestrecktes Rhomboeder mit den Dimensionen $0,056 \cdot 0,13 \cdot 0,56$ mm ausgewählt. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden Aufnahmen mit einer Stoe-Rückstrahlkamera (Durchmesser 114,6 mm) vermessen. Als Eichsubstanz diente reines Silizium (99,9%). Die Ausgleichsrechnung von 20 Reflexen $hk0$ ergab die Gitterparameter der rhomboedrischen Zelle: $a_{\text{rho}} = 5,9967(6)$ Å und $\alpha_{\text{rho}} = 105,88(1)^\circ$; für die hexagonale Aufstellung erhält man $a_{\text{hex}} = 9,5707(5)$ Å und $c_{\text{hex}} = 6,9888(4)$ Å. Die Raumgruppe ist C_{3v}^5-R3m mit $Z = 1$. Die röntgenographische Dichte berechnet sich zu $d_x = 7,043$ g cm $^{-3}$. Die chemische Zusammensetzung wurde mit der Mikrosonde, Typ ARL, ETH Zürich, von Edenharter (Edenharter und Peters, 1979) bestimmt und ergab die folgenden Werte: Tl 78,04 (78,18), As 9,69 (9,55), S 12,29 (12,27), Σ 100,02% (100,00%) [theoretische Zusammensetzung für Tl $_3$ AsS $_3$ in Klammern]. Mit einem Supper-Pace-Autodiffraktometer wurden anschließend die Intensitäten von 1346 äquivalenten Reflexen || der rhomboedrischen Achse (nullte bis 7. Schichtlinie) mit MoK α -Strahlung unter Verwendung eines Graphitmonochromators bis zu $\theta = 33^\circ$ aufgenommen. Die Intensitäten wurden bezüglich der Absorption, des Lorentz-Effekts und der Polarisation korrigiert. Die Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm ABSKOR aus der Programmbibliothek KRIPROG (Engel, 1975) durchgeführt. Jedem Reflex wurde auf Grund der Zählrohrstatistik ein Gewicht $\omega = 1/\sigma^2 (F_o)$ zugeordnet. Reflexe mit $I < 2,33 \sigma(I)$ wurden als nicht beobachtet kodifiziert. Anschließend wurden die äquivalenten Reflexe gemittelt, und es ergab sich ein Satz von 529 unabhängigen Reflexen, von denen 472 beobachtet waren.

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die Tl-Lage (3b, xxz) konnte aus den markanten (Tl – Tl)-Maxima einer 3d-Pattersonsynthese leicht gefunden werden. Nach einigen Verfeinerungszyklen nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der Tl-Lage und den 290 stärksten Reflexen ($F_{\text{obs}} > 100$) erhielten wir einen R -Wert von 22%. Eine Fouriersynthese zeigte die As- und die S-Lage. Einige Verfeinerungszyklen mit isotropen Temperaturfaktoren und den beobachteten Reflexen senkten den R -Wert auf 8%. Nun wurden anisotrope Temperaturfaktoren mit den Symmetriestriktionen (nach Peterse und Palm, 1966) eingeführt und die anomale Streuung berücksichtigt. (Die f' - und f'' -Werte wurden den

Tabelle 1. Koordinaten und Temperaturfaktoren für synthetischen Ellisit (Ti_3AsS_3), bezogen auf die rhomboedrischen Achsen. $T = \exp [-(h^2 \beta_{11} + k^2 \beta_{22} + l^2 \beta_{33} + hk \beta_{12} + hl \beta_{13} + kl \beta_{23})]$

Atome	Punktlagen	Parameter	Anisotrope Temperaturfaktoren
Ti	3b <i>m</i> <i>xxz</i>	$x = 0,9957(5)$	$\beta_{11} = \beta_{12} = 0,0247(5)$
		$y = 0,9957(5)$	$\beta_{33} = 0,0295(5)$
		$z = 0,6088(4)$	$\beta_{12} = 0,0108(10)$ $\beta_{13} = \beta_{23} = 0,0167(9)$
As	1a <i>3m</i> <i>xxx</i>	$x = 0,4458(7)$	$\beta_{11} = \beta_{22} = \beta_{33} = 0,041(1)$
		$y = 0,4458(7)$	$\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = 0,006(2)$
		$z = 0,4458(7)$	
S	3b <i>m</i> <i>xxz</i>	$x = 0,431(2)$	$\beta_{11} = \beta_{22} = 0,027(4)$
		$y = 0,431(2)$	$\beta_{33} = 0,015(3)$
		$z = 0,067(2)$	$\beta_{12} = 0,015(7)$ $\beta_{13} = \beta_{23} = 0,009(6)$

Tabelle 2. Achsenlängen und Richtungscosinus der Temperaturellipsoide in Ellisit (Ti_3AsS_3). Die Winkelcosinus beziehen sich auf die orthogonalen Achsen e_1, e_2, e_3 mit

$$\begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u \\ u \\ u \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}^*$$

B ist der entsprechende isotrope Temperaturfaktor entlang der Achse $e_i, i = 1, 2, 3$

Atom	$B_{\text{isotr.}}$	Achse	B	$\cos \alpha_1$	$\cos \alpha_2$	$\cos \alpha_3$
Ti	3,20	1	2,50 Å ²	0,830	0,558	-0,016
		2	3,54	-0,558	0,830	0,000
		3	3,58	0,014	0,009	1,000
As	1,78	1	1,30	0,764	0,514	0,389
		2	2,02	-0,587	0,805	0,088
		3	2,02	-0,267	-0,295	0,917
S	2,88	1	3,36	0,695	0,467	-0,547
		2	3,57	-0,558	0,830	0,000
		3	1,69	0,454	0,305	0,837

$$* \begin{pmatrix} u \\ u \\ u \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,187156 & 0,070492 & 0,070492 \\ 0,000000 & 0,173373 & 0,047435 \\ 0,000000 & 0,000000 & 0,166758 \end{pmatrix}$$

International Tables for X-ray Crystallography Vol. IV entnommen). Der R -Wert sank nach einigen Zyklen auf 6,2% für alle (529) und auf 5,8% für die beobachteten Reflexe (472). Der gewichtete R -Wert beträgt 5,9%.

Die Atomparameter und Temperaturfaktoren sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Hauptachsen der Temperaturellipsoide sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beschreibung der Struktur

Die Atomabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Abbildung 1 zeigt eine Zentralprojektion der Struktur mit eingezeichneter rhomboedrischer Elementarzelle (etwa parallel der dreizähligen Achse). Die Koordinationspolyeder der Metallatome sind in Abb. 2 dargestellt. In der Struktur von Ellisit befinden sich alle Atome auf speziellen Lagen. Das Tl-Atom ist von drei S-Atomen trigonal-pyramidal in Abständen von 3,048 Å (2*) und 3,095 Å (Mittel: 3,063 Å) bei einem mittleren Bindungswinkel von 74,8°, sowie von zwei weiteren S-Atomen im Abstand von 3,444 Å umgeben (Abb. 2). Der Mittelwert der fünf (Tl–S)-Bindungen beträgt 3,216 Å und ist

Tabelle 3. Zwischenatomare Abstände und Bindungswinkel in Ellisit (Tl₃AsS₃)

	Koord.-zahl	Anzahl und Größe der Abstände (Å) bzw. Winkel (°)
Tl–S	3	2 3,048(6) Å
		1 3,095(9)
		2 3,444(9)
As–S	3	3 2,227(7)
Tl–Tl	6	2 3,703(2)
		4 3,773(2)
S–Tl–S	3	2 77,4(2)°
		1 69,7(2)
		2 116,8(2)
	3 + 2	2 134,9(2)
		2 72,3(2)
		1 124,2(2)
S–As–S	3	3 103,0(3)

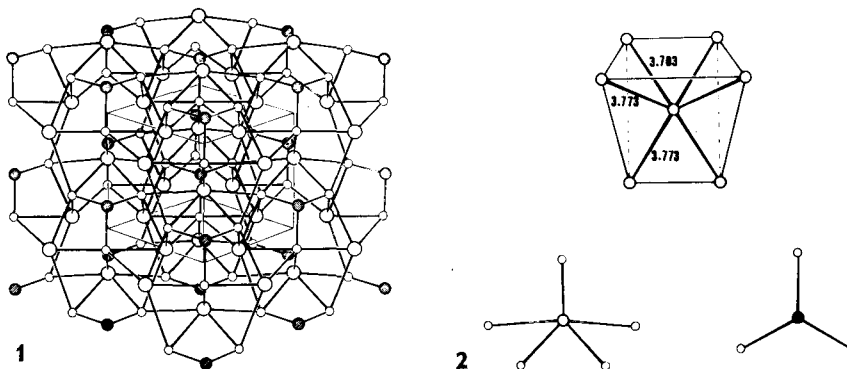


Abb. 1. Zentralprojektion der Struktur von Ellisit (etwa parallel zur dreizähligen Achse)

Abb. 2. Tl- und As-Polyeder in Ellisit

vergleichbar mit der Summe der Ionenradien von $3,28 \text{ \AA}$ ($\text{Tl}^{1+} 1,44 \text{ \AA}$, $\text{S}^{2-} 1,84 \text{ \AA}$, Pauling, 1962). Diese $[3 + 2]$ er Koordination des Tl durch S ist für Tl-Sulfosalze neu. Eine ähnliche Koordination des Tl durch die S-Atome fanden Leclerc und Bailly (1973) in der Struktur des Tl_4S_3 . Der Mittelwert der drei kürzeren (Tl(2)–S)-Abstände beträgt $3,07 \text{ \AA}$, derjenige der Fünfer-Koordination $3,16 \text{ \AA}$. Am Aufbau der Struktur des Ellisit sind (Tl–Tl)-Bindungsanteile wesentlich beteiligt. So ist jedes Tl-Atom von zwei Tl-Atomen im Abstand von $3,703 \text{ \AA}$ und von vier weiteren im Abstand von $3,773 \text{ \AA}$ umgeben. Das (Tl–Tl)-Polyeder ist unregelmäßig (Abb. 2). Der mittlere (Tl–Tl)-Abstand von $3,75 \text{ \AA}$ in Ellisit ist nur um $0,35 \text{ \AA}$ länger als derjenige in der Struktur von Thallium. Ähnliche (Tl–Tl)-Abstände wurden auch in anderen Tl-haltigen Sulfosalzen wie z. B. in Lorandit $3,541 \text{ \AA}$ (Fleet, 1973) und Vrbait $3,749 \text{ \AA}$ (Ohmasa und Nowacki, 1971) gefunden. Der kürzeste (Tl–As)-Abstand in Ellisit beträgt $3,637 \text{ \AA}$. Das As-Atom bildet mit den drei benachbarten S-Atomen die übliche trigonal-pyramidale Koordination (Abb. 2) mit einem (As–S)-Abstand von $2,227 \text{ \AA}$ und einem (S–As–S)-Winkel von $103,0^\circ$. Die As-Pyramiden sind voneinander isoliert. Ellisit ist demnach in die Klassifikation der Sulfosalze von Nowacki (1968, 68, 70) mit einem Verhältnis von $\text{S} : \text{As} = \varphi = 3$ in die Gruppe II. a_1 einzuordnen. Der (As–S)-Abstand in Ellisit von $2,227 \text{ \AA}$ ist in guter Übereinstimmung mit dem (As–S)-Mittelwert aller zur Gruppe II. a_1 gehörenden Sulfosalzen, der $2,26 \text{ \AA}$ beträgt (Edenharter, 1976).

Die Tl-Polyeder sind über die drei kurzen (Tl–S)-Bindungen mit einer As-Pyramide über eine gemeinsame Kante und mit einer zweiten über eine gemeinsame Ecke verknüpft. Über die zwei längeren (Tl–S)-Bindungen werden weitere As-Pyramiden über Ecken miteinander verbunden. Die Verknüpfung der Tl-Polyeder erfolgt über gemeinsame Ecken. Diese dreidimensionale Verknüpfung der Tl-Polyeder zusammen mit den As-Pyramiden wird zusätzlich durch (Tl–Tl)-Bindungen stabilisiert.

Die Struktur von Ellisit läßt sich als stark deformierte NaCl-Struktur beschreiben, wenn wir Na (0,0,0) durch As, Na ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$) durch Tl und die Cl-Lagen (außer $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) durch S ersetzen. Die Deformation ist allerdings sehr groß, wie sich leicht aus Tabelle 1 entnehmen läßt.

Die Berechnungen wurden auf der IBM 370 der BEDAG, Bern mit der Programmbibliothek KRIPROG (Engel, 1975) und dem Programm RFINE (Finger, 1969) durchgeführt.

Wir sind den Herren Dr. A. Edenharter, PD Dr. P. Engel, A. Nagl und W. Rothmayr für verschiedene Hilfe sehr zu Dank verpflichtet. Die Untersuchung wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt-Nr. 2.890-0.77) und von der Stiftung Entwicklungsfonds Seltene Metalle unterstützt.

Literatur

- Dickson, F. W., Radtke, A. S.: Amer. Miner. **63**, 720–724 (1978)
 Edenharter, A.: Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. **56**, 195–217 (1976)
 Edenharter, A., Peters, Tj.: Z. Kristallogr. (1979) im Druck

- Engel, P.: Z. Kristallogr. **144**, 456 (1975)
Fleet, M. E.: Z. Kristallogr. **138**, 147–160 (1973)
Finger, L. W.: Determination of cation distributions by least-squares refinement of single-crystal X-ray data. Carnegie Inst. Wash. Year Book **67** (1969)
Leclerc, B., Bailly, M.: Acta Crystallogr. **B29**, 2334–2336 (1973)
Nowacki, W.: Z. Kristallogr. **128**, 427–428 (1968)
Nowacki, W.: Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. **49**, 109–156 (1969)
Nowacki, W.: Acta Crystallogr. **B26**, 286–289 (1970)
Ohmasa, M., Nowacki, W.: Z. Kristallogr. **134**, 360–380 (1971)
Pauling, L.: Die Natur der chemischen Bindung. Weinheim: Verlag Chemie 1962
Peterse, W. J. A. M., Palm, J. H.: Acta Crystallogr. **A20**, 147–150 (1966)
Wells, A. F.: Structural inorganic chemistry. 4th ed. Oxford: Clarendon Press 1975