

R. Klaska und W. Gebert (Inst. f. Min. der Ruhr-Universität, Bochum).
Polytypie und Struktur von Gebhardt-Pb₈OCl₆(As₂O₅)₂.

Gebhardt ist ein Mineral aus den tieferen Oxidationszonen der Tsumeb-Mine. Für die Bestimmung der Kristallstruktur von Pb₈OCl₆(As₂O₅)₂ wurde ein Bruchstück mit durchschnittlichen Abmessungen für die Richtungen [100], [010], [001] von 0,027 mm, 0,1 mm und 0,02 mm für die Vermessung mit MoK α am Einkristall-Diffraktometer (Syntex R3) präpariert. Als Symmetrie wurde $P2_1/c$ beobachtet, die aber als Folge des polytypen Charakters (s. u.) gewertet werden muß. Die Gitterkonstanten wurden mit 25 hkl zu $a = 6,724(6)$ Å, $b = 11,20(1)$ Å und $c = 34,19(4)$ Å bei einem monoklinen Winkel $\beta = 85,2(1)^\circ$ verfeinert. Nach Absorptionskorrektur und monokliner Datenreduktion ($R = 4,8\%$) blieben 6529 hkl bei einem Signifikanzkriterium von $I_{\text{netto}} > 2,56$ übrig. Eine nur geringfügige Anhebung der Sigmagrenze auf 3,0 führt zu einer starken Reduzierung der beobachteten Reflexe (2874) und der Feststellung, daß $h2nl$ mit $k/2 + l = 2n + 1$ an der Beobachtungsgrenze liegen. Wird zusätzlich die zweifache Überstruktur in Richtung b berücksichtigt, so beobachtet man für die Subzelle $a, b/2, c$ ein A -Gitter. Dies bedeutet, daß weder c noch 2_1 für die angegebene Zelle real beobachtet sind. Für die kleine Zelle gilt die maximale Symmetrie $A2/m, 2_1/c$. Diese symmetriedichte Subzelle erklärt die Schwierigkeiten bei der Aufklärung der Kristallstruktur über die Patterson-Synthese als auch über die direkten Methoden. Im Patterson-Diagramm spiegeln die einzig interpretierbaren Peaks $0, \frac{1}{2}, 0$ und $0, \frac{1}{4}(\frac{3}{4}), \frac{1}{2}$ obige Beobachtungen wieder, während die Phasenbestimmung über die direkten Methoden an einer Fixierung des Ursprungs scheitert. Doch eine Reduzierung auf die Subzelle oder eine zusätzliche Renormalisierung, welche Überstruktur und A -Gitter berücksichtigt, helfen, einen Lösungsansatz der Struktur über 3 Pb und 2 As-Atome zu finden. — Die Pb-Atome koordinieren sich mit Cl und O zu Polyedern, die von 6 bis 8 Atomen gebildet werden. Hierbei binden sich die Cl-Atome in Abständen von 2,96 bis 3,49 Å, und die O-Atome von 2,1 bis 2,8 Å. Das dreiwertige As koordiniert sich mit drei Sauerstoffatomen zu einer tetraederförmigen Pyramide, dessen Spitze As belegt. Zwei dieser „Tetraeder“ bilden jeweils eine Gruppe $[\text{As}_2\text{O}_5]^{-4}$. Die mittleren Abstände lauten $\langle \text{As}-\text{O} \rangle = 1,78$ Å, die Winkel $\langle \text{O}-\text{As}-\text{O} \rangle = 97^\circ$. Ein Sauerstoffatom ist nur an Pb gebunden mit einem dichtesten Abstand von 2,7 Å.

Das Beugungsbild von Gebhardt zeigt mit der zweifachen Überstruktur in b und dem A -Gitter für die Subzelle das Muster einer aus translativ äquivalenten Schichten aufgebauten polytypen Struktur. Hierbei sind die möglichen Schichtsymmetrien als Untergruppen der Maximalsymmetrie $A2/m, 2_1/c$ zu suchen. Aus der Beobachtung, daß starke Reflexe in das Gesetz $k + 2l = 4n$ einzuordnen sind und entsprechend $k + 2l \neq 4n$ schwache Maxima aufweisen, leitet sich als mögliche Schichtsymmetrie $p12_1/m(1)$ oder $p12_1/m(1)$ mit $b/2$ als Pseudotranslation ab. Für alle Schweratome sollte es

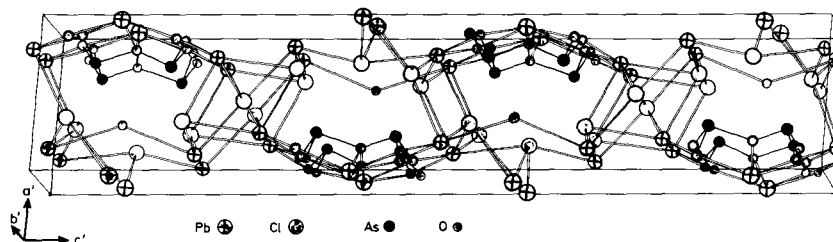


Abb. 1. Gebhardtit $\text{Pb}_8\text{OCl}_6(\text{As}_2\text{O}_5)_2$

Koordinaten von Gebhardtit

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Pb1	0,7435	0,6283	0,2193	Cl4	0,3375	-0,1334	0,6817
Pb2	0,7970	0,6294	-0,0122	Cl5	0,7453	-0,3763	0,8953
Pb3	0,1468	0,3750	0,1914	Cl6	0,3600	0,6164	0,0366
Pb4	0,7443	0,1236	0,2197	O1	0,7928	0,3695	0,1016
Pb5	0,8045	0,1234	-0,0093	O2	0,8345	0,8545	0,1144
Pb6	0,8427	0,3742	0,3059	O3	0,1011	0,7411	0,9551
Pb7	0,9794	0,8998	0,5960	O4	0,0907	0,2544	0,4566
Pb8	0,9901	0,1521	0,1037	O5	0,8784	0,2362	0,6715
As1	0,7503	0,8718	0,0604	O6	0,8454	0	0,6658
As2	0,7227	0,3729	0,0552	O7	0,8710	0,7386	0,6750
As3	0,6983	0,1235	0,6552	O8	0,8514	0,5002	0,6638
As4	0,7230	0,8759	0,1551	O9	0,8603	0,4991	0,5343
Cl1	0,6784	-0,1339	0,8215	O10	0,1401	0,9975	0,4629
Cl2	0,3623	0,1159	0,0357	O11	0,7467	0,1174	0,8851
Cl3	0,4937	0,3682	0,2509				

ein Untergitter mit $a, b/2, c$ und der Symmetrie $A1\ 2/m, 2_1/m\ (1)$ geben. Als reale Symmetrie sollte dann $P1\ 2/c\ 1$ oder $P1\ 2_1/c\ 1$ resultieren. Der polytype Charakter der Struktur von Gebhardtit, der sich für die meisten Atome durch den Verschiebungsvektor $x, \pm\frac{1}{4} + y, \frac{1}{2} + z$ beschreiben läßt, muß zum Schluß führen, daß sowohl 2_1 als auch c unbeobachtet sind, da sie durch die obige Translation erzeugt werden, trotzdem wird $P2_1/c$ als Realsymmetrie angenommen. Darüberhinaus wird aber auch die Symmetrie $P2_1$ mit den Punktlagen $x, y, z; -x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; x, \frac{1}{4} + y, \frac{1}{2} + z; -x, \frac{3}{4} + y, -z$ diskutiert.