

# Kristallstrukturbestimmung der monoklinen Hochtemperaturmodifikation von AsS ( $\alpha$ -AsS)

VON FRANZ PERTLIK

(Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung der math.-nat. Klasse am 3. März 1994 durch das w. M.  
J. ZEMANN)

**Abstract.** Crystal structure analysis of the monoclinic high temperature modification of AsS ( $\alpha$ -AsS).

The high temperature modification of AsS was synthesized under moderate hydrothermal conditions. The structure, determined by single crystal X-ray data ( $a = 9.956(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.355(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.871(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.34(3)^\circ$ ,  $Z = 16$  AsS; space group  $C2/c$ ) is a typical molecule structure with  $\text{As}_2\text{S}_4$  molecules, which compare closely with those in  $\beta$ -AsS, realgar.

Synthesevorschriften für fein kristallines  $\alpha$ -AsS sowie Untersuchungen zur Umwandlung  $\alpha$ -AsS  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -AsS finden sich bei ROLAND (1972). Daneben werden von diesem Autor die Gitterkonstanten sowie mögliche Raumgruppen für  $\alpha$ -AsS angegeben.

Anhand extensiver Untersuchungen unter Hydrothermalbedingungen im System Ag-As-S in neutralem bis alkalischem Milieu im Temperaturbereich von 300 bis 500 K wurden neben Silber-Arsen-Sulfiden (PERTLIK 1992, ROSENSTINGL und PERTLIK 1993) und Alkali-Silber-Arsen-Sulfiden (PERTLIK 1994) auch die Arsen-Sulfide Realgar,  $\beta$ -AsS und Auripigment,  $\text{As}_2\text{S}_3$  synthetisiert. Erstmals konnten unter Versuchsbedingungen, die in obigen Arbeiten ausführlich beschrieben werden, in ammonalkalischer Lösung im Bereich um 500 K auch Einkristalle von  $\alpha$ -AsS neben  $\beta$ -AsS, Realgar (Verhältnis 1 : 10), synthetisiert werden.

Zur Charakterisierung von  $\alpha$ -AsS und zum Vergleich mit  $\beta$ -AsS wurde eine Strukturanalyse mittels Röntgen-Einkristalldaten durchge-

|                      |            |   |
|----------------------|------------|---|
| $a$ [ $\text{\AA}$ ] | 9.956(7)   | $\mu(\text{MoK}\alpha)$ : 26.8 [ $\text{mm}^{-1}$ ] |
| $b$ [ $\text{\AA}$ ] | 9.355(7)   | $R$ : 0.034   |
| $c$ [ $\text{\AA}$ ] | 8.871(5)   | $R_w$ : 0.036                                       |
| $\beta$ [ $^\circ$ ] | 102.34 (3) | $w = [\sigma(F_o)]^{-2}$                            |
| $Z$                  | 16 {AsS}   | Variable: 38  |

Raumgruppe  $C2/c$ ;  $2\Theta/\omega$  scan; Schrittweite  $0.03^\circ$ ;  
 $0,5$  bis  $1,5$  sec pro Schritt; Meßbereich  $2^\circ < 2\Theta < 70^\circ$ ;  
Gemessene Reflexe: 3744; Symmetrieunabhängige  
Reflexe: 1705; Reflexe mit  $F_o > 4\sigma F_o$ : 941.

Vierkreisdiffraktometer AED2,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator. Streukurven und Dispersionsterme für neutrale Atome (International Tables for X-ray Crystallography, 1974).

Tabelle 1: Kristalldaten für  $\alpha$ -AsS; Meßbedingungen der Röntgenbeugungsintensitäten und  $R$ -Werte der Kristallstrukturberechnung.

$$\text{ATF} = \exp(-2 \pi^2 \sum \sum U_{ij} b_i b_j a^* \cdot *)$$

| Atom  | Punktlage | x         | y         | z         |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| As(1) | 8f        | 0.4992(1) | 0.2946(1) | 0.0552(1) |
| As(2) | 8f        | 0.3402(1) | 0.0990(1) | 0.1258(1) |
| S(1)  | 8f        | 0.7018(2) | 0.1965(3) | 0.1600(2) |
| S(2)  | 4e        | 0.5       | 0.4457(3) | 0.25      |
| S(3)  | 4e        | 0.0       | 0.4473(3) | 0.25      |

  

| Atom  | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{23}$ | $U_{13}$ | $U_{12}$ |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| As(1) | 468(4)   | 496(4)   | 347(3)   | 36(2)    | 51(1)    | 31(2)    |
| As(2) | 335(3)   | 475(4)   | 440(4)   | -39(2)   | 4(1)     | 1(2)     |
| S(1)  | 359(8)   | 661(12)  | 511(10)  | 32(5)    | 81(3)    | 27(4)    |
| S(2)  | 543(17)  | 364(15)  | 489(14)  | 0        | 0        | -27(29)  |
| S(3)  | 487(16)  | 349(14)  | 676(18)  | 0        | 0        | -49(36)  |

Tabelle 2: Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter in ( $\text{\AA}^2 \times 10^4$ ) für  $\alpha$ -AsS. Standardabweichungen in Klammern. Raumgruppe C2/c.

führt. Details betreffend die Kristallmetrik sowie die Messung der Beugungsintensitäten nebst Ergebnissen der Strukturanalyse sind in Tabelle 1 wiedergegeben; die Werte für die Atomkoordinaten und Temperaturparameter, jeweils nach der Methode der kleinsten Quadrate errechnet, finden sich in Tabelle 2. Die Atomanordnung selbst wurde anhand sogenannter „Direkter Methoden“ bestimmt.

Wie die Atomanordnung von  $\beta$ -AsS (MULLEN und NOWACKI 1972) stellt auch jene von  $\alpha$ -AsS eine Molekülstruktur dar. Die  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Moleküle sind in beiden Modifikationen praktisch ident. Die intramolekularen As-S Abstände liegen in  $\beta$ -AsS im Bereich von 2.228  $\text{\AA}$  bis 2.247  $\text{\AA}$ , die As-As-Abstände betragen 2.566  $\text{\AA}$  und 2.571  $\text{\AA}$ , die S-As-S- und As-As-S-Winkel variieren von 94.51° bis 99.99°. Die vergleichbaren Werte im  $\alpha$ -AsS betragen 2.226  $\text{\AA}$  bis 2.239  $\text{\AA}$  bzw. 2.582  $\text{\AA}$  sowie 94.74° bis 99.34°. Des weiteren gleichen sich die As-S-As-Winkel mit 100.76° bis 101.26° bzw. 101.29° bis 101.89°. Da sich auch die Volumina der Elementarzellen der beiden AsS-Modifikationen nur geringfügig unterscheiden ( $\alpha$ -AsS: 807,14  $\text{\AA}^3$ ;  $\beta$ -AsS: 799,7  $\text{\AA}^3$ ), sind auch die intermolekularen Abstände einander ähnlich. Eine Zusammenstellung dieser Atomabstände ergibt folgendes Muster: die As-Atome in  $\alpha$ -AsS sind im Bereich bis 3.8  $\text{\AA}$  jeweils nur von einem As-Atom (As(1) – As(2) = 3.559 (1)  $\text{\AA}$ ) und von zwei S-Atomen koordiniert, während in  $\beta$ -AsS jedes As-Atom von zwei As-Atomen (As-As: von 3.505 (1) bis 3.628 (1)  $\text{\AA}$ ) und weiters drei von diesen As-Atomen von zwei, eines nur von einem S-Atom koordiniert werden.

Zu bemerken ist, daß  $\alpha$ -AsS und das Mineral Alacranit (CLARK 1970, POPOVA et al. 1986, WALENTA 1987) in chemischer Zusammensetzung, Symmetrie und Kristallmetrik vergleichbar sind. Eine Identität oder zumindest größtmögliche Ähnlichkeit der beiden Verbindungen ist anzunehmen.

Diese Arbeit wurde durch die Hochschuljubiliäumsstiftung der Stadt Wien unterstützt.

### Literatur

- CLARK, A. H. (1970): Alpha-arsenic sulfide, from mina Alacrán, Pampa Larga, Chile. *Amer. Mineral.* **55**: 1338–1344.
- International Tables for X-ray Crystallography, vol. IV, 1974: Revised and supplementary tables. Birmingham: The Kynoch Press.
- MULLEN, J. E., NOWACKI, W. (1972): Refinement of the crystal structure of realgar, AsS and orpiment, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Z. Kristallogr.* **136**: 48–65.
- PERTLIK, F. (1992): Synthese und Kristallstrukturbestimmung der Verbindung Ag<sub>3</sub>AsS<sub>6</sub> nebst einem Vergleich mit dem Mineral Billingsleyit. *Österr. Akad. Wiss., Math.-naturw. Kl., Anzeiger* **129**, 9–11.
- PERTLIK, F. (1994): Syntheses and crystal structures of NH<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>(AsS<sub>2</sub>)<sub>3</sub> and (NH<sub>4</sub>)<sub>5</sub>Ag<sub>16</sub>(AsS<sub>4</sub>)<sub>7</sub>, with a discussion on (NH<sub>4</sub>)S<sub>x</sub> polyhedra. *Mh. Chemie* (eingereicht).
- POPOVA, V. I., POPOVA, V. A., CLARK, A., POLYAKOV, V. O., BORISOVSKII, S. E. (1986): Alacranite As<sub>3</sub>S<sub>9</sub> – A new mineral. *Zapiski Vses. Mineralog. Obshch.* **115**: 360–368. (Russisch.)
- ROLAND, G. W. (1972): Concerning the α-AsS ⇌ realgar inversion. *Canad. Mineral.* **11**: 520–525.
- ROSENSTINGL, J., PERTLIK, F. (1993): Neuberechnung der Kristallstruktur von natürlichem und synthetischem monoklinen Ag<sub>3</sub>AsS<sub>6</sub> (= Xanthokon) nebst einer Diskussion zur Symmetrie. *Mitt. Österr. Miner. Ges.* **138**: 9–15.
- WALENTA, K. (1987): Neue Mineralien von Wittichen. *Lapis* **12**: 23–24.