

## Über komplex zusammengesetzte Spießglanze

### III. Zur Struktur des Diaphorits, $\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{S}_8$

Von ERWIN HELLNER

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 31. Oktober 1957)

#### Abstract

The cell constants and the space group of diaphorite has been determined. Diaphorite is monoclinic with

$$a_0 = 15.849, b_0 = 32.084, c_0 = 5.901 \text{ \AA}, \gamma_0 = 90^\circ 10'; C_{2h}^5 - C2_1/a$$

or after a transformation

$$a = 15.849, b = 17.914, c = 5.901 \text{ \AA}, \gamma = 116^\circ 25.5'; C_{2h}^5 - P2_1/a.$$

The [001] direction is chosen as the two-fold axis. Number of molecules  $\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{S}_8(\text{Me}_3\text{S}_8) = 8$  or 4 respectively.

An "ideal" structure for diaphorite is proposed, which can be deduced from the Pbs (NaCl) structure in a simple way. The "substructure" (BUERGER, 1956) is a body centered cell with  $a_s \sim b_s \sim \frac{1}{2} a_{\text{Pbs}} \sqrt{2}$  and  $c_s \sim a_{\text{Pbs}} = 5.92$ .

#### Auszug

Gitterkonstanten und Raumgruppe des Diaphorits wurden bestimmt: Diaphorit ist monoklin mit

$$a_0 = 15,849, b_0 = 32,084, c_0 = 5,901 \text{ \AA}, \gamma_0 = 90^\circ 10'; C_{2h}^5 - C2_1/a$$

oder, nach einer Transformation, mit

$$a = 15,849, b = 17,914, c = 5,901 \text{ \AA}, \gamma = 116^\circ 25,5'; C_{2h}^5 - P2_1/a,$$

wobei [001] als Richtung der Digyre gewählt wurde. Zahl der Moleküle  $\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{S}_8(\text{Me}_3\text{S}_8) = 8$  bzw. 4.

Eine Ideal-Struktur des Diaphorits ist vorgeschlagen, welche in einfacher Weise vom PbS-(NaCl-)Typ abgeleitet wurde. Die „substructure“ (BUERGER, 1956) ist ein *I*-Gitter mit  $a_s \sim b_s \sim \frac{1}{2} a_{\text{Pbs}} \sqrt{2}$  und  $c_s \sim a_{\text{Pbs}} = 5,92$ .

CH. PALACHE, W. E. RICHMOND und H. WINCHELL berichteten 1938 über morphologische und röntgenographische Untersuchungen an Diaphorit-Einkristallen. Auf Grund von WEISSENBERG- und Dreh-  
aufnahmen bestimmten sie die Gitterkonstanten der Elementarzelle

zu  $a_0 = 15,83$ ;  $b_0 = 32,23$  und  $c_0 = 5,84$  Å. Als Auslöschungsregeln wurden ermittelt:  $hkl$  nur vorhanden mit  $k = 2n$ ,  $hk0$  mit  $h = 2n$  und  $l = 2n$ ,  $h0l$  mit  $h = 2n$ ,  $0kl$  mit  $k = 2n$ . Mit diesen Ergebnissen wurde auf die Raumgruppe  $D_{2h}^{12} - Cmma$  geschlossen. Aus zwei Analysen von HELMHACKER (1864) und MORANSKI (1878) wurde die chemische Formel ermittelt.

### Experimentelles

Für die Untersuchungen waren Proben aus Příbram (Böhmen), Hiendelaencina (Spanien) und Freiberg (Sachsen) von Herrn Prof. RAMDOHR zur Verfügung gestellt. Herr Prof. FRONDEL übersandte die von PALACHE, RICHMOND und WINCHELL für ihre Untersuchungen verwandten Originalkristalle (Příbram). Pulveraufnahmen (GUINIER-Kamera) und Einkristallaufnahmen wurden mit monochromatischem Röntgenlicht hergestellt, welches durch Reflexion an gebogenen Quarzmonochromatoren erhalten wurde.

### Ergebnisse der bisherigen Strukturuntersuchungen

Die von PALACHE, RICHMOND und WINCHELL angegebenen Auslöschungen sind für eine  $C$ -zentrierte Elementarzelle nur dann charakteristisch, wenn die Auslöschungsregel lautet:

$$hkl \text{ nur mit } h + k = 2n \text{ vorhanden.}$$

Wahrscheinlich ist die Angabe von PALACHE, RICHMOND und WINCHELL auf einen Druckfehler zurückzuführen.

WEISSENBERG-Aufnahmen um  $[001]$  ergaben im Gegensatz zu den Ergebnissen von PALACHE, RICHMOND und WINCHELL eine monokline Intensitätsverteilung, die aber nur bei der Verwendung kleiner Kristalle nachweisbar ist. In größeren Kristallen dürften Verzwillingungen vorliegen, so daß eine rhombische Symmetrie vorgetäuscht wird. Die großen Kristalle, die PALACHE, RICHMOND und WINCHELL für ihre Aufnahmen verwendeten, zeigen keine eindeutig monokline Intensitätsverteilung, zumal durch den Absorptionsfaktor eine zusätzliche Intensitätsverfälschung auftritt.

Aus der Indicesstatistik ergeben sich folgende Auslöschungsregeln für die Elementarzelle, wie sie von PALACHE, RICHMOND und WINCHELL bestimmt wurde:

$$hkl \text{ nur mit } h + k = 2n$$

$$hk0 \text{ nur mit } h = 2n \text{ und } k = 2n$$

$$00l \text{ nur mit } l = 2n.$$

Daraus resultiert die Raumgruppe  $C_{2h}^5 - C2_1/a$  mit [001] als Richtung der 2-zähligen Achse<sup>1</sup>. Aus GUINIER-Aufnahmen wurden die Gitterkonstanten neu bestimmt. Dabei zeigte sich, daß einige Reflexe, wie z. B. (480) in zwei Linien aufgespalten sind, welche mit (480) und ( $\bar{4}\bar{8}\bar{0}$ ) indiziert werden müssen. Die Abweichung vom rechten Winkel beträgt 10'. Somit bestätigen auch die GUINIER-Aufnahmen, daß die Kristalle des Diaphorits im monoklinen Kristallsystem beschrieben werden müssen<sup>2</sup>. Die neu bestimmten Gitterkonstanten weichen nur wenig von denen ab, welche von PALACHE, RICHMOND und WINCHELL bestimmt wurden:

$$a_0 = 15,849_{\pm 4} \text{ \AA}, \quad b_0 = 32,089_{\pm 3} \text{ \AA}, \quad c_0 = 5,901_{\pm 1} \text{ \AA}, \\ \gamma_0 = 90^\circ 10' \pm 2'.$$

Die Indices an den Zahlen geben jeweils den „mittleren Fehler“ an.

Aus den starken Interferenzen der GUINIER-Aufnahme war bereits zu erkennen, daß sich die Struktur des Diaphorits als Deformation eines PbS-Gitters auffassen läßt. Die PATTERSON-Projektion auf (001) bestätigte diese Vermutung (Abb. 1); sie enthält nur Maxima mit „speziellen“ Parametern, wie z. B.

$$0 \frac{1}{8}, 0 \frac{1}{4}, \frac{1}{8} \frac{1}{16}, \frac{1}{8} \frac{3}{16}, \frac{1}{4} 0, \frac{1}{4} \frac{1}{8} \text{ usw.}$$

PALACHE, RICHMOND und WINCHELL gaben die Formel  $\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{S}_8$  an und errechneten, daß acht Moleküle in der Zelle enthalten sind. Faßt man für eine erste Strukturdiskussion die Metallatome zusammen, so erhält man die Formel  $\text{Me}_8\text{S}_8$  mit  $Z = 8$ . Aus der PATTERSON-Projektion auf (001) folgt, daß die 64 Me-Atome auf 8-zählige Punktlagen mit folgenden „idealen“ Parametern aufgeteilt werden können:  $\text{Me}_I$  bis  $\text{Me}_{VIII}$  in 8 (e) mit  $xyz = \frac{3}{16} \frac{1}{32} \frac{1}{4}$  (I),  $\frac{1}{16} \frac{7}{32} \frac{3}{4}$  (II),  $\frac{1}{16} \frac{3}{32} \frac{3}{4}$  (III),  $\frac{3}{16} \frac{5}{32} \frac{1}{4}$  (IV),  $\frac{5}{16} \frac{3}{32} \frac{3}{4}$  (V),  $\frac{1}{16} \frac{7}{32} \frac{3}{4}$  (VI),  $\frac{1}{16} \frac{1}{32} \frac{1}{4}$  (VII),  $\frac{1}{16} \frac{5}{32} \frac{1}{4}$  (VIII). Die S-Atome besetzen ebenfalls 8-zählige Punktlagen und haben die gleichen  $x$ - und  $y$ -Parameter, wie die Me-Atome, liegen aber um  $c/2$

<sup>1</sup> In einer Diskussionsbemerkung zum Vortrag: G. LEINWEBER und E. HELLNER, Über die Struktur des Bournonits und Seligmannits, Fortschr. Mineral. **34** (1956) 48–51, wurde für den Diaphorit die Raumgruppe  $C_{2h}^4 - P2/a$  angegeben, weil ein ganz schwacher Reflex (005) auf einer WEISSENBERG-Aufnahme gefunden wurde. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen konnte dieser Reflex jedoch nicht bestätigt werden.

<sup>2</sup> Über die Auswertung der GUINIER-Aufnahmen für Kristalle mit einem monoklinen Winkel nahe  $90^\circ$  wird gesondert berichtet werden.

über oder unter den Me-Atomen. Diese Atomanordnung erklärt die starken Reflexe mit

$$\left. \begin{array}{l} h = 0 \bmod 8 \text{ und } k = 0 \bmod 8 \\ h = 4 \bmod 8 \text{ und } k = 4 \bmod 8 \end{array} \right\} \text{ und } l \equiv 0 \bmod 2$$

sowie mit

$$\left. \begin{array}{l} h = 0 \bmod 8 \text{ und } k = 4 \bmod 8 \\ h = 4 \text{ und } k = 0 \bmod 8 \end{array} \right\} \text{ und } l \equiv 1 \bmod 2.$$

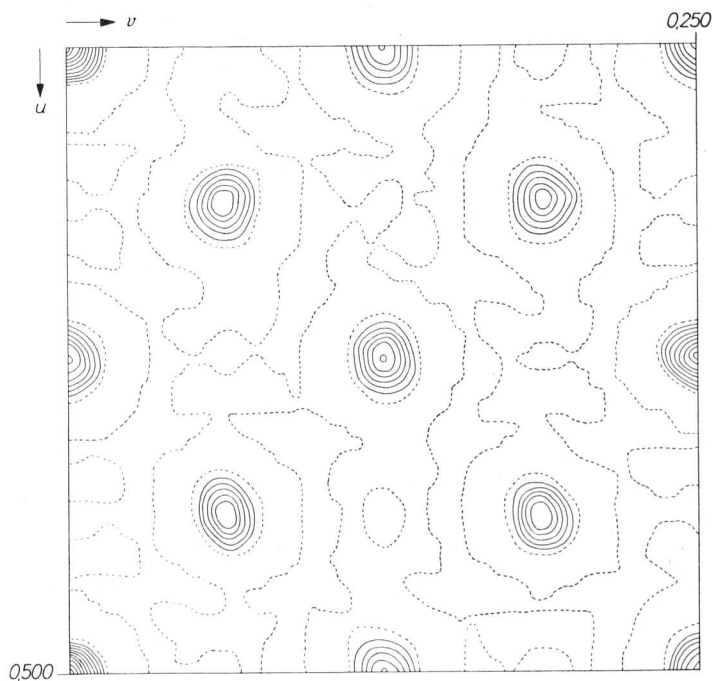


Abb. 1. PATTERSON-Projektion des Diaphorits auf (001);  $P_{(u,v)} - |F_{000}|^2$

Diese Reflexe entsprechen einem innenzentrierten Gitter mit  $a_s \sim b_s \sim a_{\text{PbS}}/\sqrt{2}$  und  $c_s \sim a_{\text{PbS}}$ , welches nach BUERGER (1956) als „substructure“ oder „subcell“ aufgefaßt werden kann. Auch die PbS-(NaCl-)Struktur kann — abgesehen von der kubischen Symmetrie — als tetragonal innenzentriert aufgestellt werden und entspricht dann, bis auf die monokline Verzerrung, dieser Unterzelle. In einer später durchzuführenden Strukturverfeinerung sind insgesamt 48 Parameter zu bestimmen.

Im monoklinen Kristallsystem ist es grundsätzlich möglich, eine  $C$ -zentrierte Elementarzelle  $C_{2h}^5 - C 2_1/a$  durch eine andere Wahl der Achsen in eine einfach primitive ( $P$ -)Zelle zu transformieren, wenn parallel zur  $c$ -Achse die 2-zählige Achse liegt. Eine dieser möglichen Zellen hat folgende Abmessungen:

$$a = 15,849 \pm 4 \text{ \AA}, \quad b = 17,914 \pm 4 \text{ \AA}, \quad c = 5,901 \pm 1 \text{ \AA},$$

$$\gamma = 116^\circ 25,5' \pm 2; \quad C_{2h}^5 - P 2_1/a.$$

Aus dieser Achsentransformation ergeben sich dann andere Parameter für die „ideale Struktur“ des Diaphorits; die 8-zählige Punkt- lage in der  $C$ -Zelle entspricht bei der Transformation der 4-zähligen Punkt- lage der  $P$ -Zelle:

Me<sub>I</sub> bis Me<sub>VIII</sub> in 4(e) mit  $xyz = \frac{7}{3} \frac{1}{2} \frac{1}{6} \frac{1}{4}$  (I),  $\frac{9}{3} \frac{7}{2} \frac{3}{6} \frac{3}{4}$  (II),  $\frac{5}{3} \frac{1}{2} \frac{3}{6} \frac{3}{4}$  (III),  $\frac{1}{3} \frac{1}{2} \frac{5}{6} \frac{1}{4}$  (IV),  $\frac{1}{3} \frac{3}{2} \frac{3}{6} \frac{3}{4}$  (V),  $\frac{1}{3} \frac{7}{2} \frac{1}{6} \frac{3}{4}$  (VI),  $\frac{1}{3} \frac{5}{2} \frac{1}{6} \frac{1}{4}$  (VII),  $\frac{3}{3} \frac{1}{2} \frac{5}{6} \frac{1}{4}$  (VIII).

### Strukturdiskussion

Die Struktur des Diaphorits kann von einem monoklin deformierten PbS-Gitter abgeleitet werden, wenn die Pb-Punkt- lagen des Bleiglanzes unterschiedlich mit Pb-, Ag- und Sb-Atomen entsprechend der chemischen Zusammensetzung des Diaphorits besetzt werden. Auch aus den Gitterkonstanten läßt sich die PbS-Ähnlichkeit ableiten: Die  $a_0$ - bzw.  $b_0$ -Gitterkonstanten des Diaphorits entsprechen etwa  $2a_{\text{PbS}}/\sqrt{2}$  bzw.  $4a_{\text{PbS}}/\sqrt{2}$  des PbS, die  $c_0$ -Gitterkonstante entspricht etwa  $a_{\text{PbS}} = 5,92$ . Wie beim Freieslebenit, Schapbachit und Miargyrit ist auch für den Diaphorit die PbS-Ähnlichkeit dadurch zu beschreiben, daß die S-Atome angenähert die Punkt- lagen einer dichtesten Kugelpackung einnehmen, und daß alle oktaedrischen Lücken mit Me-Atomen besetzt sind. Der Faktor  $f_1 = (\text{Pb} + \text{Ag} + \text{Sb})/\text{S}$  hat den Wert 1.

Die Verzerrung des idealen PbS-Typs wird einerseits durch die unterschiedlichen Atomradien der Me-Atome bewirkt und andererseits durch die Eigenschaft der Sb-Atome, drei S-Atome ihrer oktaedrischen Umgebung stärker homöopolar zu binden als die übrigen drei. Eine Einordnung des Diaphorits in die PbS-Gruppe ist bereits früher (E, HELLNER, 1957) kurz diskutiert worden.

## Literatur

- M. J. BUERGER (1956), Partial FOURIER syntheses and their application to the solution of certain structures. Proc. Nat. Acad. Sci. **42**, 776—781.
- R. HELMHACKER (1864), zitiert in CH. PALACHE, W. E. RICHMOND und H. WINCHELL (1938).
- E. HELLNER (1957), Über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze. II. Zur Struktur des Freieslebenits,  $\text{PbAgSbS}_3$ . Z. Kristallogr. **109**, 284—295.
- MORANSKI (1878), zitiert in CH. PALACHE, W. E. RICHMOND und H. WINCHELL (1938).
- CH. PALACHE, W. E. RICHMOND and H. WINCHELL (1938), Crystallographic studies of sulfosalts: baumhauerite, meneghinite, jordanite, diaphorite, freieslebenite. Amer. Mineral. **23**, 821—836.

Mineralogisches Institut der Universität Marburg