

Die Kristallstruktur von Galchait



Von V. DIVJAKOVIĆ und W. NOWACKI

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern**

(Eingegangen am 2. Juli 1975)

Abstract

Galkhaite (from the Getchell Mine, Humboldt County, Nevada) was investigated roentgenographically. The mineral crystallizes in the cubic space group $I\bar{4}3m$ with $a = 10.379 \pm 0.004 \text{ \AA}$ and one formula unit $[\text{Hg}_{0,76}(\text{Cu},\text{Zn})_{0,24}]_{12}\text{Tl}_{0,96}(\text{AsS}_3)_8$ in the unit cell; $d_x = 5.31 \text{ g/cm}^3$. The structure was solved by Patterson syntheses and refined by full-matrix least-squares method to an R value of 4.5% for all 132 independent reflections.

The Hg atom is surrounded by 4 S at a distance of 2.503 Å at the corners of a regular tetrahedron. Tl is distributed statistically in the $2a$ position and has a regular coordination of 12 S (Tl–S = 3.863 Å). The As atoms show a trigonal-pyramidal coordination of 3 S at a distance of 2.265 Å. The (S–As–S) angle is 93.9°. The pyramids are isolated one from the other, corresponding to type II. α_1 ($\varphi = 3$) of the classification of NOWACKI (1968/69).

Auszug

Galchait (aus der Getchell Mine, Humboldt County, Nevada) wurde röntgenographisch untersucht. Das Mineral kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $I\bar{4}3m$ mit $a = 10,379 \pm 0,004 \text{ \AA}$ und einer Formeleinheit $[\text{Hg}_{0,76}(\text{Cu},\text{Zn})_{0,24}]_{12}\text{Tl}_{0,96}(\text{AsS}_3)_8$ in der Zelle; $d_x = 5,31 \text{ g/cm}^3$. Die Struktur wurde mittels Pattersonsynthesen gefunden und mit Full-Matrix-Least-Squares-Methoden bis zu einem R -Wert von 4,5% für alle 132 unabhängigen Reflexe verfeinert. Die absolute Konfiguration konnte ermittelt werden.

Das Hg-Atom ist regelmäßig tetraedrisch von 4 S-Atomen im Abstand von 2,503 Å umgeben. Tl ist in der $2a$ -Lage (000) statistisch verteilt und besitzt regelmäßige Zwölfer-Koordination. Der (Tl–S)-Abstand beträgt 3,863 Å. Die As-Atome sind trigonal-pyramidal von S im Abstand von 2,265 Å umgeben. Der (S–As–S)-Winkel beträgt 93,9°. Die Pyramiden sind voneinander isoliert, entsprechend dem Typ II. α_1 ($\varphi = 3$) nach der Klassifikation von NOWACKI (1968/69).

* Mitt. Nr. 273 b. — Teil 82 b über Sulfide und Sulfosalze.

** CH-3012 Bern, Sahlistraße 6.

Einleitung

Galchait, ein neues (Hg, Tl, As)-Sulfosalz, wurde erstmals im Jahre 1972 in Sibirien gefunden. Durch GRUZDEV (1972) wurden die kristallographischen Daten, einige physikalische Eigenschaften und eine erste chemische Formel des Minerals bestimmt (HgAsS_2).

BOTINELLY *et al.* (1973) beschreiben ebenfalls Galchait, aus der Getchell Mine, Nevada. JUNGLES (1974) gibt über diese zwei Arbeiten einen Überblick.

Experimentelles

Als Untersuchungsmaterial diente ein Galchaitkristall aus der Getchell Mine. Aus einem Bruchstück konnte eine Kugel von $r = 0,052$ mm Durchmesser geschliffen werden. Mit einer 114,6 mm Supper-Rückstrahlkamera wurde die Gitterkonstante bestimmt. Als Eichsubstanz diente reines Silizium. Aus 9 Reflexen $hk0$ ergab die Ausgleichsrechnung die Gitterkonstante der kubischen Zelle $a = 10,379 \pm 0,004$ Å. Die Raumgruppe ist $I\bar{4}3m$.

Auf Grund der Mikrosondenanalyse von BOTINELLY *et al.* (1973) ergaben sich 8 As-Atome pro Zelle, was durch die röntgenographische Untersuchung bestätigt wurde. Dagegen berechnen sich aus der spektrochemischen Analyse [BOTINELLY *et al.* (1973), GRUZDEV (1972)] 12 As-Atome pro Zelle. Mit einer Formeleinheit $[\text{Hg}_{0,76}(\text{Cu}, \text{Zn})_{0,24}]_{12}\text{Tl}_{0,96}(\text{AsS}_3)_8$ in der Zelle ergibt sich die röntgenographische Dichte zu $d_x = 5,31$ g/cm³. Die theoretische chemische Zusammensetzung ergab folgende Werte: Hg 51,1%, (Cu + Zn) 5,1%, Tl 5,5%, As 16,8%, S 21,5%, $\Sigma 100,0\%$. Sie sind in guter Übereinstimmung mit der Mikrosondenanalyse nach BOTINELLY *et al.* (1973).

Auf einem Supper-Pace-Autodiffraktometer wurden die Intensitäten von 1068 äquivalenten Reflexen $\parallel a$ (0.—10. Schichtlinie) mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung gemessen. Die Intensitäten wurden für Absorption und Lorentz- und Polarisierungseffekte entsprechend einer Kugel mit $\mu \cdot r = 4,8$ korrigiert. Jedem Reflex wurde ein Gewicht $w = 1/\sigma^2(F_o)$ zugeordnet. Reflexe mit $I < 2,34\sigma(I)$ wurden als nichtbeobachtet kodifiziert. Anschließend wurden die äquivalenten Reflexe gemittelt, und es ergaben sich 132 unabhängige Reflexe.

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Aus einer dreidimensionalen Pattersonsynthese konnten die Hg-Lagen ($12 d; \frac{1}{4} \frac{1}{2} 0$) aus den markanten (Hg—Hg)-Maxima leicht bestimmt werden. Mit den bekannten Hg-Lagen wurde anschließend

eine β -Synthese berechnet. Neben den bereits bestimmten Hg-Lagen ergaben sich weitere mittelstarke Maxima in den Lagen ($2a: 000$) und ($8c; xxx$) und schwache Maxima in ($24g; xzx$). Auf Grund der chemischen Analyse wurde das Tl-Atom in die Lage $2a$ mit einer Besetzung von 50% gelegt. Die anderen mittelstarken Maxima wurden den As- und die schwachen den S-Atomen zugeordnet. Dieses Strukturmodell wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate mit dem Full-Matrix-Programm RFINE (FINGER, 1969) verfeinert. Nicht-ionische Atomformamplituden wurden für Hg, As, Tl und S benutzt (nach CROMER und MANN, 1968). Die Korrektur der anomalen Streuung wurde für alle Atome berücksichtigt. Vorerst wurden Skalenfaktor, Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren bis zu einem R -Wert von 11,1% verfeinert. Anschließend wurden anisotrope Temperaturkoeffizienten mit den Symmetriestriktionen (nach PETERSE und PALM, 1966) eingeführt. Der R -Wert sank nach einigen Zyklen auf 4,9% für alle Reflexe. Der gewichtete R -Wert beträgt 6,1%. Eine anschließend berechnete Differenz-Fouriersynthese ergab für die Hg-Lagen leicht negative Werte, was mit teilweisem Ersatz des Hg durch Cu und Zn gemäß den chemischen Analysen des Minerals erklärt werden kann. Die Verfeinerung der Besetzungszahlen für Hg

Tabelle 1. Koordinaten und Temperaturfaktoren für die Gleichung $T = \exp [-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + hk\beta_{12} + kl\beta_{23} + lh\beta_{31})]$ (mit den Standardabweichungen) der Atome von Galchait

Atomanzahl	Punktlagen	Parameter	Anisotrope Temperaturfaktoren	$B_{\text{isotr.}}$
0,76 Hg	$12d \bar{4}$	$x = \frac{1}{4}$	$\beta_{11} = 0,0127(2)$	3,51 Å ²
0,24 (Zn, Cu)	$\frac{1}{4} \frac{1}{2} 0$	$y = \frac{1}{2}$ $z = 0$	$\beta_{22} = \beta_{33} = 0,0059(1)$ $\beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{31} = 0$	
0,48 Tl	$2a \bar{4}3m$ 000	$x = 0$ $y = 0$ $z = 0$	$\beta_{11} = \beta_{32} = \beta_{33} = 0,0137(1)$ $\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = 0$	5,92 Å ²
As	$8c \ 3m$ xxx	$x = 0,2456(4)$ $y = 0,2456(4)$ $z = 0,2456(4)$	$\beta_{11} = \beta_{22} = \beta_{33} = 0,0048(1)$ $\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = -0,0003(1)$	2,07 Å ²
S	$24g \ m$ xzx	$x = 0,3884(4)$ $y = 0,3884(4)$ $z = 0,1629(5)$	$\beta_{11} = \beta_{22} = 0,0069(3)$ $\beta_{33} = 0,0052(4)$ $\beta_{12} = -0,0014(5)$ $\beta_{13} = \beta_{23} = 0,0001(3)$	2,73 Å ²

und (Cu,Zn) ergab ein Verhältnis von $\text{Hg}_{0,76}(\text{Cu,Zn})_{0,24}$. Die Verfeinerung der Besetzung für Tl ergab einen Wert von 48⁰/₀, was zu 0,96 Tl pro Zelle führt. Damit konnte ein nichtgewichteter *R*-Wert von 4,5⁰/₀ für alle und von 4,3⁰/₀ für die beobachteten Reflexe erhalten werden. Der gewichtete *R*-Wert für alle und für die beobachteten Reflexe beträgt 5,7⁰/₀.

Die absolute Konfiguration wurde auf Grund von 14 Friedelschen Paaren $F(hkl)$ und $F(\bar{h}kl)$ mit besonders großem anomalem Streuanteil bestimmt. Die richtige Konfiguration ergab eine gute Übereinstimmung der 12 Reflexe.

Die Atomparameter und Temperaturfaktoren sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Zusätzlich wurden die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (nach HAMILTON, 1959) aufgeführt.

Tabelle 2. Zwischenatomare Abstände und Bindungswinkel in Galchait

Polyeder	Anzahl und Größe der Abstände bzw. Winkel		
HgS ₄ -Tetraeder	4	Hg—S	2,503(5) Å
	4	S—S	4,081(7)
	2	S—S	4,099(7)
TlS ₁₂ -Laves-Polyeder	12	Tl—S	3,863(5)
	12	S—S	3,310(7)
	6	S—S	3,276(6)
AsS ₃ -Pyramide	3	As—S	2,265(6)
	3	S—S	3,310(7)
HgS ₄ -Tetraeder	4	S—Hg—S	109,2(2)°
	2	S—Hg—S	109,9(2)
TlS ₁₂ -Laves-Polyeder	6	S—Tl—S ₁	50,2(1)
	12	S—Tl—S ₂	50,7(1)
	24	S—Tl—S ₃	95,2(1)
	12	S—Tl—S ₄	116,9(1)
	12	S—Tl—S ₅	145,1(1)
AsS ₃ -Pyramide	3	S—As—S	93,9(2)
SMe ₄ -Tetraeder	1	Hg—S—Hg	94,3(2)
	1	As—S—Tl	92,8(2)
	2	Hg—S—As	100,6(2)
	2	Hg—S—Tl	130,2(2)

Beschreibung der Struktur

Die Atomabstände und -winkel sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Eine Zentralprojektion der Struktur gibt Fig. 1 wieder. Fig. 2 zeigt die Koordinationspolyeder um die Metall- und S-Atome. In Fig. 3 ist die Verknüpfung der Polyeder in der Struktur zur Darstellung gebracht.

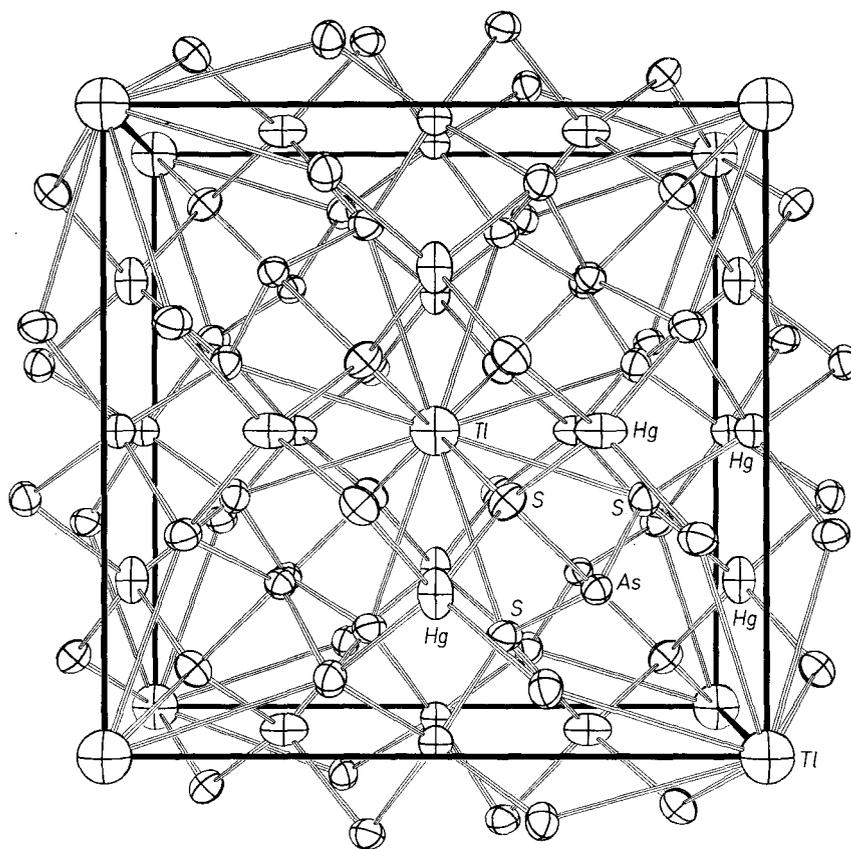


Fig. 1. Zentralprojektion der Struktur von Galchait

Die Struktur von Galchait läßt sich mit Hilfe des Tetraedit-Sodalittyps nach BELOW (1947) beschreiben. Die (HgS_4) -Tetraeder sind über gemeinsame Ecken verknüpft und bauen ein Gerüst auf, welches im Ursprung und im Zentrum der Elementarzelle je ein Laves-Polyeder bildet, das durch Tl-Atome statistisch besetzt ist (Fig. 3). Der übrige Raum läßt sich dann durch Oktaeder lückenlos ausfüllen. Das tetra-

edrische Gerüst ist nicht deformiert, falls sich alle Tetraeder in Parallelstellung befinden. Das entspricht der Summe der S-Atomkoordinaten $x + z = 0,50$. Ist diese Summe von 0,50 verschieden, so sind die verknüpften Tetraeder gegeneinander abgewinkelt. Für die Summe ($x + z$) der S-Atomkoordinaten in der Struktur von Galchait ergibt

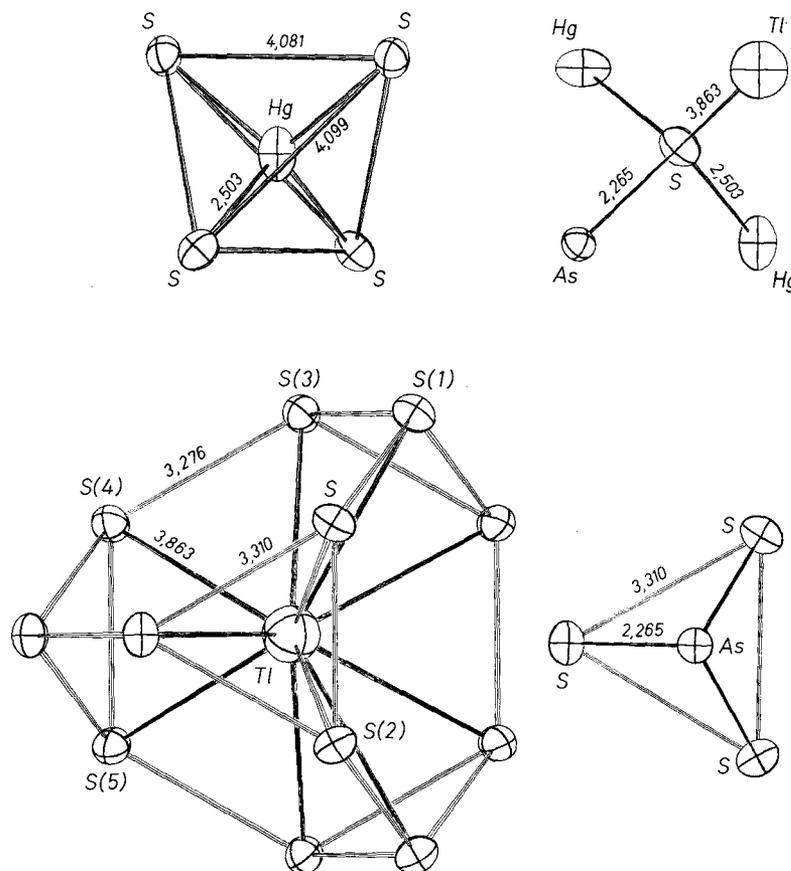


Fig. 2. Koordination der Hg-, Tl-, As- und S-Atome in Galchait

sich 0,55. Die Kanten zweier verknüpfter Tetraeder sind um 15° gegeneinander abgewinkelt. Die Ursache für diese Deformation ist die heteropolare Anziehung zwischen den Tl- und den S-Atomen.

Tl ist in $[000]$ und $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ statistisch verteilt und besitzt regelmäßige Zwölfer-Koordination. Das Koordinationspolyeder ist ein Laves-Polyeder (Fig. 2). Die (Tl—S)-Abstände betragen 3,863 Å. Für kleinere

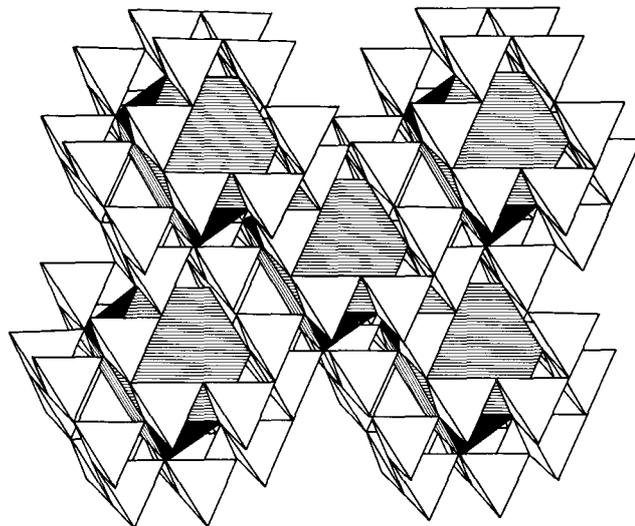


Fig. 3. Verknüpfung der verschiedenen Koordinationspolyeder in der Galchaitstruktur [Projektion auf (101)] (Fig. 145 aus BELOW, 1947)

Koordinationszahlen sind für Sulfosalze wesentlich kürzere (Tl—S)-Abstände bestimmt worden. In der Klassifikation der Sulfosalze nach NOWACKI (1968/69) finden sich folgende (Tl—S)-Abstände: Hatchit, $\text{PbTlAgAs}_2\text{S}_5$: K.Z. = 2 + 5 + 1, 3,09 Å, 3,56 Å, 3,89 Å; Wallisit, $\text{PbTlCuAs}_2\text{S}_5$: K.Z. = 2 + 5 + 1, 3,07 Å, 3,50 Å, 3,73 Å; Hutchinsonit $(\text{Tl, Pb})_2\text{As}_2\text{S}_9$: K.Z. = 2 + 5, 3,14 Å, 3,37 Å; Lorandit (FLEET, 1973), TlAsS_2 : K.Z. [Tl(1)] = 5 + 2 (2,96–3,36, im Mittel 3,18) + (3,48, 3,69), K.Z. [Tl(2)] = 5 + 2 (2,97–3,39, im Mittel 3,16) + (3,63, 3,89). Die langen (Tl—S)-Abstände in Galchait können durch die nur teilweise Besetzung der Laves-Polyeder durch Tl erklärt werden, wodurch eine Abschwächung der Ionen-Bindungskräfte entsteht, was zu einer Verlängerung des theoretischen Wertes von 3,56 Å für den (Tl—S)-Abstand (nach BOKIJ, 1971) für K.Z. = 12 auf 3,867 Å führt. Kürzere (Tl—S)-Abstände in Galchait würden zudem zu sehr kurzen (S—S)-Abständen in den Laves-Polyedern führen. So würde für eine von Tl vollbesetzte (2a)-Lage der theoretische (Tl—S)-Abstand von 3,56 Å zu einem sehr kurzen (S—S)-Abstand von 2,91 Å führen. Der kürzeste beobachtete (S—S)-Abstand beträgt hingegen 3,15 Å (SRIKRISHNAN and NOWACKI, 1975).

Hg ist regelmäßig tetraedrisch von 4 S-Atomen in Abständen von 2,503 Å umgeben. Dieser Abstand ist in guter Übereinstimmung mit

demjenigen bei kovalenter Bindung [nach PAULING (1962): $1,48 + 1,04 = 2,52 \text{ \AA}$]. Entsprechende Viererkoordination haben die Hg-Atome in Vrbait $\text{Hg}_3\text{Tl}_4\text{As}_8\text{Sb}_2\text{S}_{20}$ (Hg—S = $2,575 \text{ \AA}$, OHMASA and NOWACKI, 1971), Metacinnabarit HgS (Hg—S = $2,54 \text{ \AA}$, BUCKLEY and VERNON, 1925), Cobalt(II)tetrathiocyanatomercurat und Nickel(II)-tetrathiocyanatomercurat (Hg—S = $2,50 \text{ \AA}$, GRDENIĆ, 1965).

Die As-Atome befinden sich über den Dreiecksseiten der Laves-Polyeder und bilden mit den drei benachbarten S-Atomen eine trigonal-pyramidale Koordination mit einem (As—S)-Abstand von $2,265 \text{ \AA}$ und einem (S—As—S)-Winkel von $93,9^\circ$. Die Pyramiden sind voneinander getrennt. Galchait gehört demnach in der Klassifikation der Sulfosalze von NOWACKI (1968/69) mit einem Verhältnis von As:S = $\varphi = 3$ zur Gruppe II. a_1 .

Das S-Atom ist deformiert-tetraedrisch von 1 Tl, 2 Hg und 1 As umgeben. Der mittlere Tetraederwinkel beträgt $108,1^\circ$.

Die Struktur des Galchait ist mit derjenigen des Binnites (Tennantit), $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$, (WUENSCH, TAKÉUCHI und NOWACKI, 1966) vergleichbar. Die zwölf S(1)-Atome des sogenannten "six-bladed spinners" begrenzen im Binnit ein Laves-Polyeder, in dessen Zentrum sich die oktaedrische [S(2)Cu(2)₆]-Gruppe befindet. Im Galchait ist an Stelle dieser Gruppe Tl statistisch verteilt. Infolge des größeren Raumbedarfes des [S(2)Cu(2)₆]-Oktaeders im Vergleich zum Tl ist das Volumen des Laves-Polyeders beim Binnit etwas größer [(S—S)-Abstände sind $3,40$ und $3,49 \text{ \AA}$] als beim Galchait [(S—S)-Abstände = $3,27$ und $3,31 \text{ \AA}$], was zu einer leichten Verkürzung der (As—S)-Abstände und zu etwas größeren (S—As—S)-Winkeln in den AsS₃-Pyramiden des Binnites im Vergleich zum Galchait führt. Den Cu(1)S(1)₄-Tetraedern im Binnit entsprechen die HgS₄-Tetraeder im Galchait. Nach KALBSKOPF (1971) befindet sich das Hg des Schwazits (= Hg-haltiger Tetraedrit) an der Stelle der Cu-Atome.

Wir sind den Herren PD Dr. P. ENGEL, Dr. J. D. SCOTT und A. EDENHARTER (Bern) für verschiedene Hilfe sehr zu Dank verpflichtet. Wir danken Herrn Dr. J. S. WHITE, JR., National Museum of Natural History (Washington) für einen Galchaitkristall aus der Getchell-Mine.

Die Untersuchung wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.516.71) und von der Stiftung Entwicklungsfonds Seltene Metalle unterstützt.

Literatur

- N. W. BELOW (1947), Struktur der Ionenkristalle und metallischer Phasen. Verlag Akad. Nauk SSSR (russ.), S. 182.
- G. B. BOKIJ (1971), Kristallchemie. Verlag „Nauka“, Moskau (russ.), S. 138.
- TH. BOTINELLY, G. J. NEUERBURG and N. M. CONKLIN (1973), Galkhaite, (Hg, Cu, Tl, Zn)AsS₂, from the Getchell Mine, Humboldt County, Nevada. J. Res. U.S. Geol. Survey **1**, 515–517.
- H. E. BUCKLEY and W. S. VERNON (1925), The crystal structures of the sulphides of mercury. Min. Mag. **20**, 382–392.
- D. T. CROMER and J. B. MANN (1968), X-ray scattering factors computed from numerical Hartree-Fock wave functions. Acta Crystallogr. A **24**, 321.
- L. W. FINGER (1969), Determination of cation distributions by least-squares refinement of single-crystal x-ray data. Carnegie Inst. Wash. Year Book **67**, 216–217.
- M. E. FLEET (1973), The crystal structure and bonding of lorandite, Tl₂As₂S₄. Z. Kristallogr. **138**, 147–160.
- D. GRDENIĆ (1965), The structural chemistry of mercury. Quart. Rev. **19**, 303–328.
- V. S. GRUZDEV (1972), Galkhaite (HgAsS₂), a new mineral from arsenic-antimony-mercury deposits of the USSR. Dokl. Akad. Nauk SSSR. **205**, 150–153 (russ. 1194–1197).
- W. C. HAMILTON (1959), On the isotropic temperature factor equivalent to a given anisotropic temperature factor. Acta Crystallogr. **12**, 609–610.
- G. JUNGLES (1974), Galkhaite: a newly described mineral from Siberia found at the Getchell-Mine, Nevada. Mineral Record **5**, 299.
- R. KALBSKOPF (1971), Die Koordination des Quecksilbers in Schwazit. Tschermak's Min. Petr. Mitt. **16**, 173–173.
- W. NOWACKI (1968/69), Zur Klassifikation und Kristallchemie der Sulfosalze. Z. Kristallogr. **128**, 427–428; Schweiz. Min. Petr. Mitt. **49**, 105–156 und Acta Crystallogr. B **26**, 286–289 (Bragg-Festschrift).
- M. OHMASA and W. NOWACKI (1971), The crystal structure of vrbaite Hg₃Tl₄As₈Sb₂S₂₀. Z. Kristallogr. **134**, 360–380.
- L. PAULING (1962), Die Natur der chemischen Bindungen. 2. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim, S. 233.
- W. J. A. M. PETERSE and J. H. PALM (1966), The anisotropic temperature factor of atoms in special positions. Acta Crystallogr. A **20**, 147–150.
- T. SRIKRISHNAN and W. NOWACKI (1975), A redetermination of the crystal structure of livingstonite HgSb₄S₈. Z. Kristallogr. **141**, 174–192.
- B. J. WUENSCH, Y. TAKÉUCHI and W. NOWACKI (1966), Refinement of the crystal structure of binnite Cu₁₂As₄S₁₃. Z. Kristallogr. **123**, 1–20.