

Die Kristallstruktur von Heteromorphit, $\text{Pb}_7\text{Sb}_8\text{S}_{19}$ *

Andreas Edenharter

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

Eingegangen am 28. Februar 1979

Abstract. The crystal structure of heteromorphite, $\text{Pb}_7\text{Sb}_8\text{S}_{19}$, has been determined by means of three-dimensional counter data. There are four formula units $\text{Pb}_7\text{Sb}_8\text{S}_{19}$ in the monoclinic cell, the space group being $C_{2h}^6 - C2/c$. The lattice constants are $a = 13.628 \pm 0.005$, $b = 11.943 \pm 0.004$, $c = 21.285 \pm 0.008 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ 55' \pm 7'$. The crystal structure was solved by means of the symbolic addition procedure for the phase determination. The refinement was performed by least-squares method. With anisotropic temperature factors for the Pb- and Sb-atoms the R value has been reduced to 10.5% for the observed reflections.

Pb(1) is surrounded by eight, Pb(2) and Pb(3) by six and Pb(4) by seven S atoms. The coordination is not regular. The Sb atoms are trigonal-pyramidal coordinated by the S atoms. The four Sb pyramids build up a finite chain. These chains are connected by the Pb atoms.

Einleitung

Eine erste morphologische Beschreibung von Heteromorphit stammt von Spencer (1899). Er ordnete das neue Mineral in die Plagionitgruppe ein, die er als morphotrope Reihe, bestehend aus Plagionit, Heteromorphit und Semseyit, beschrieb. Erst 1929 wurde der Fülöppit von de Finaly und Koch als erstes Glied der Plagionitgruppe zugeordnet. Die Sulfosalze dieser Gruppe lassen sich durch die allgemeine Formel $\text{Pb}_{3+2n}\text{Sb}_8\text{S}_{15+2n}$ darstellen. Eine Übersicht über diese interessante Reihe wurde in der Arbeit „Die Kristallstruktur von Fülöppit“ (Edenharter und Nowacki, 1975) gegeben. Aus dieser Gruppe sind alle Strukturen, außer der des Heteromorphits, bekannt. Wir haben deshalb eine Strukturbestimmung an diesem Sulfosalz durchgeführt.

* Herrn Professor W. Nowacki zum 70. Geburtstag gewidmet

Tabelle 1. Parameter und Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen in Heteromorphit. Temperaturfaktor = $\exp(-h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + hk2\beta_{12} + kl2\beta_{23} + kh2\beta_{13})$

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Pb(1)	0,5000(0)	0,0030(6)	0,2500(0)	0,0046(5)	0,0043(4)	0,0013(2)	0,0	0,0032(5)	0,0
Pb(2)	0,3504(5)	0,2786(4)	0,4262(4)	0,0042(4)	0,0046(3)	0,0029(2)	0,0005(7)	0,0019(4)	-0,0010(5)
Pb(3)	0,0808(5)	0,1740(4)	0,3705(4)	0,0041(4)	0,0044(3)	0,0022(2)	-0,0002(6)	0,0016(4)	0,0003(4)
Pb(4)	0,1964(4)	0,0698(4)	0,1874(3)	0,0033(3)	0,0036(2)	0,0010(1)	0,0006(6)	0,0022(3)	0,0000(4)
Sb(1)	0,3756(6)	0,3953(5)	0,0078(4)	0,0021(4)	0,0021(4)	0,0008(2)	0,0000(8)	0,0019(4)	0,0003(4)
Sb(2)	0,3916(7)	-0,0084(6)	0,0552(4)	0,0028(5)	0,0040(4)	0,0010(2)	-0,0008(9)	0,0023(5)	0,0004(6)
Sb(3)	0,1533(6)	0,3825(6)	0,1044(4)	0,0026(4)	0,0031(4)	0,0006(2)	0,0005(8)	0,0019(4)	-0,0002(5)
Sb(4)	0,4153(6)	0,3118(6)	0,1778(4)	0,0024(4)	0,0029(4)	0,0006(2)	-0,0001(8)	0,0015(4)	-0,0005(5)

	x	y	z	B_{iso} (\AA^2)
S(1)	0,5000(0)	0,4512(31)	0,2500(0)	1,62
S(2)	0,1781(25)	0,3890(22)	0,3592(15)	1,65
S(3)	0,0814(27)	0,2720(25)	0,1899(17)	2,13
S(4)	0,2277(23)	0,1071(21)	0,4751(14)	1,30
S(5)	0,2870(23)	0,4560(20)	0,1777(14)	1,16
S(6)	0,2824(26)	0,1664(23)	0,0816(17)	1,96
S(7)	0,3510(27)	0,1870(25)	0,2533(17)	2,05
S(8)	0,0422(25)	-0,0008(23)	0,0844(15)	1,80
S(9)	0,0102(26)	0,2757(24)	0,4740(17)	1,98
S(10)	0,4532(27)	0,0437(25)	0,3783(17)	2,08

Tabelle 2. Atomabstände in Heteromorphit

Pb(1)		Sb(1)	
S(10) ₄	$2,86 \pm 0,04 \text{ \AA}$	S(8) ₇	$2,60 \pm 0,03 \text{ \AA}$
S(10) ₁	$2,86 \pm 0,04$	S(9) ₆	$2,81 \pm 0,03$
S(7) ₄	$2,99 \pm 0,03$	S(6) ₇	$2,84 \pm 0,04$
S(7) ₁	$2,99 \pm 0,03$	S(4) ₈	$2,92 \pm 0,03$
S(3) ₈	$3,24 \pm 0,03$	S(8) ₅	$3,04 \pm 0,03$
S(3) ₅	$3,24 \pm 0,03$	Mittel für	
S(2) ₈	$3,60 \pm 0,03$	Koordinationszahl 3	$2,75 \text{ \AA}$
S(2) ₅	$3,60 \pm 0,03$	Koordinationszahl 5	$2,84 \text{ \AA}$
Mittel	3,17		
Pb(2)		Sb(2)	
S(4) ₇	$2,74 \pm 0,03 \text{ \AA}$	S(2) ₈	$2,40 \pm 0,03$
S(4) ₁	$2,85 \pm 0,03$	S(10) ₄	$2,60 \pm 0,04$
S(9) ₇	$2,90 \pm 0,04$	S(6) ₁	$2,63 \pm 0,03$
S(8) ₈	$3,02 \pm 0,03$	Mittel	2,55
S(2) ₁	$3,03 \pm 0,03$		
S(10) ₁	$3,30 \pm 0,03$	Sb(3)	
Mittel	2,97	S(10) ₈	$2,44 \pm 0,03 \text{ \AA}$
Pb(3)		S(3) ₁	$2,46 \pm 0,04$
S(9) ₁	$2,71 \pm 0,04 \text{ \AA}$	S(5) ₁	$2,54 \pm 0,03$
S(3) ₄	$2,80 \pm 0,04$	Mittel	2,48
S(8) ₄	$2,86 \pm 0,03$		
S(2) ₁	$2,90 \pm 0,03$	Sb(4)	
S(4) ₁	$3,08 \pm 0,03$	S(7) ₁	$2,37 \pm 0,03 \text{ \AA}$
S(5) ₈	$3,34 \pm 0,03$	S(5) ₁	$2,46 \pm 0,03$
Mittel	2,95	S(1) ₁	$2,53 \pm 0,02$
Pb(4)		Mittel	2,45
S(6) ₁	$2,80 \pm 0,04 \text{ \AA}$		
S(7) ₁	$2,88 \pm 0,04$		
S(3) ₁	$2,88 \pm 0,03$		
S(2) ₈	$2,94 \pm 0,03$		
S(8) ₁	$3,13 \pm 0,03$		
S(5) ₈	$3,18 \pm 0,03$		
S(1) ₅	$3,33 \pm 0,02$		
Mittel	3,02		

struktur || *b*. Die Koordinationspolyeder um die Metallatome sind in Abb. 2 dargestellt.

Der Fundamentbereich des Heteromorphits enthält 18 Atome. Pb(1), in spezieller Lage auf der zweizähligen Achse, besitzt wie in den anderen Sulfosalzen der Plagionitgruppe eine unregelmässige Acht-Koordination

Tabelle 3. Bindungswinkel in Heteromorphit

Pb(1)		Pb(4)	
$\text{S}(10)_4 - \text{Pb}(1) - \text{S}(7)_4$	$72,0 \pm 0,9^\circ$	$\text{S}(6)_1 - \text{Pb}(4) - \text{S}(7)_1$	$83,1 \pm 0,9^\circ$
$- \text{S}(7)_1$	$93,4 \pm 0,9$	$- \text{S}(3)_1$	$84,5 \pm 0,9$
$- \text{S}(3)_8$	$127,2 \pm 0,9$	$- \text{S}(2)_8$	$77,2 \pm 0,9$
$- \text{S}(3)_5$	$71,6 \pm 0,9$	$- \text{S}(8)_1$	$80,4 \pm 1,0$
$- \text{S}(2)_8$	$66,8 \pm 0,9$	$\text{S}(7)_1 - \text{Pb}(4) - \text{S}(3)_1$	$88,7 \pm 0,9$
$- \text{S}(2)_5$	$121,5 \pm 0,9$	$- \text{S}(2)_8$	$95,6 \pm 0,9$
$\text{S}(7)_4 - \text{Pb}(1) - \text{S}(7)_1$	$85,6 \pm 0,9$	$- \text{S}(5)_8$	$74,1 \pm 0,8$
$- \text{S}(3)_8$	$150,4 \pm 1,0$	$- \text{S}(1)_5$	$126,9 \pm 0,8$
$- \text{S}(3)_5$	$112,2 \pm 0,8$	$\text{S}(3)_1 - \text{Pb}(4) - \text{S}(8)_1$	$83,1 \pm 0,9$
$- \text{S}(2)_8$	$135,5 \pm 0,6$	$- \text{S}(1)_5$	$84,7 \pm 0,9$
$- \text{S}(2)_5$	$80,9 \pm 0,8$	$\text{S}(2)_8 - \text{Pb}(4) - \text{S}(8)_1$	$87,3 \pm 0,8$
$\text{S}(3)_8 - \text{Pb}(1) - \text{S}(3)_5$	$63,5 \pm 0,8$	$- \text{S}(5)_8$	$87,6 \pm 0,8$
$- \text{S}(2)_8$	$72,6 \pm 0,7$	$\text{S}(8)_1 - \text{Pb}(4) - \text{S}(1)_5$	$68,3 \pm 0,5$
$- \text{S}(2)_5$	$69,8 \pm 0,9$	$\text{S}(5)_8 - \text{Pb}(4) - \text{S}(1)_5$	$60,2 \pm 0,7$
Pb(2)		Sb(1)	
$\text{S}(4)_7 - \text{Pb}(2) - \text{S}(4)_1$	$80,8 \pm 0,8^\circ$	$\text{S}(8)_7 - \text{Sb}(1) - \text{S}(9)_6$	$82,5 \pm 0,9^\circ$
$- \text{S}(9)_7$	$78,9 \pm 0,9$	$- \text{S}(6)_7$	$87,3 \pm 0,9$
$- \text{S}(8)_8$	$79,4 \pm 0,8$	$\text{S}(9)_6 - \text{Sb}(1) - \text{S}(6)_7$	$97,2 \pm 0,9$
$- \text{S}(2)_1$	$80,6 \pm 0,9$	$\text{S}(8)_7 - \text{Sb}(1) - \text{S}(4)_8$	$83,6 \pm 0,9$
$\text{S}(4)_1 - \text{Pb}(2) - \text{S}(9)_7$	$87,3 \pm 0,9$	$- \text{S}(8)_5$	$83,1 \pm 0,9$
$- \text{S}(2)_1$	$91,7 \pm 0,8$	$\text{S}(9)_6 - \text{Sb}(1) - \text{S}(8)_5$	$87,1 \pm 0,9$
$- \text{S}(10)_1$	$75,9 \pm 0,8$	$\text{S}(4)_8 - \text{Sb}(1) - \text{S}(6)_7$	$87,0 \pm 0,9$
$\text{S}(9)_7 - \text{Pb}(2) - \text{S}(8)_8$	$86,4 \pm 0,9$	$- \text{S}(8)_5$	$86,4 \pm 0,8$
$- \text{S}(10)_1$	$76,1 \pm 0,8$	Mittel für Koordinationszahl 3	$89,0^\circ$
$\text{S}(8)_8 - \text{Pb}(2) - \text{S}(2)_1$	$87,6 \pm 0,8$	Koordinationszahl 5	$86,8^\circ$
$- \text{S}(10)_1$	$120,6 \pm 0,8$	Sb(2)	
$\text{S}(2)_1 - \text{Pb}(2) - \text{S}(10)_1$	$123,6 \pm 0,7$	$\text{S}(2)_8 - \text{Sb}(2) - \text{S}(10)_4$	$92,1 \pm 1,1$
Pb(3)		$- \text{S}(6)_1$	$90,6 \pm 1,0$
$\text{S}(9)_1 - \text{Pb}(3) - \text{S}(3)_4$	$84,1 \pm 1,0$	$\text{S}(10)_4 - \text{Sb}(2) - \text{S}(6)_1$	$98,7 \pm 1,0$
$- \text{S}(8)_4$	$80,5 \pm 0,9$	Mittel	93,8
$- \text{S}(2)_1$	$80,8 \pm 0,9$	Sb(3)	
$- \text{S}(4)_1$	$76,3 \pm 0,9$	$\text{S}(10)_8 - \text{Sb}(3) - \text{S}(3)_1$	$93,8 \pm 1,0^\circ$
$\text{S}(3)_4 - \text{Pb}(3) - \text{S}(8)_4$	$89,8 \pm 0,9$	$- \text{S}(5)_1$	$93,3 \pm 1,0$
$- \text{S}(2)_1$	$87,2 \pm 0,9$	$\text{S}(3)_1 - \text{Sb}(3) - \text{S}(5)_1$	$91,2 \pm 1,0$
$- \text{S}(5)_8$	$127,8 \pm 0,7$	Mittel	92,8
$\text{S}(8)_4 - \text{Pb}(3) - \text{S}(4)_1$	$86,9 \pm 0,9$	Sb(4)	
$- \text{S}(5)_8$	$81,7 \pm 0,8$	$\text{S}(7)_1 - \text{Sb}(4) - \text{S}(5)_1$	$99,8 \pm 0,9$
$\text{S}(2)_1 - \text{Pb}(3) - \text{S}(4)_1$	$89,8 \pm 0,8$	$- \text{S}(1)_1$	$99,9 \pm 0,8$
$- \text{S}(5)_8$	$114,5 \pm 0,8$	$\text{S}(5)_1 - \text{Sb}(4) - \text{S}(1)_1$	$81,8 \pm 0,8$
$\text{S}(4)_1 - \text{Pb}(3) - \text{S}(5)_8$	$70,8 \pm 0,7$	Mittel	93,8

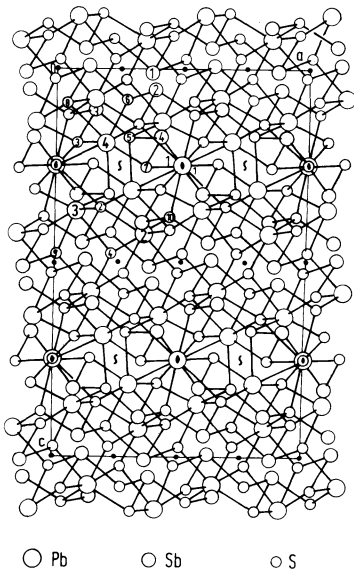


Abb. 1. Projektion der Struktur von Heteromorphit $\parallel b$

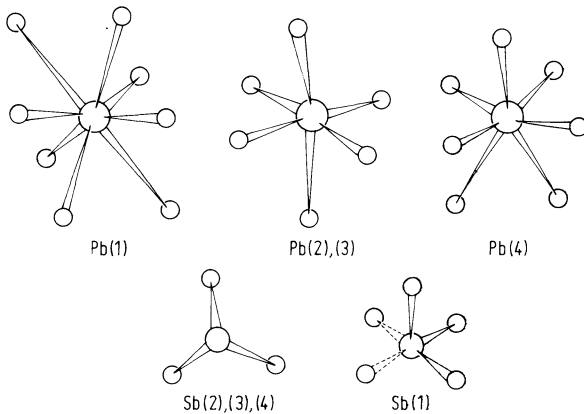
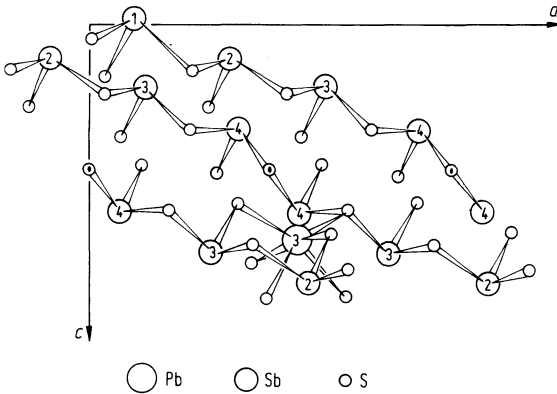
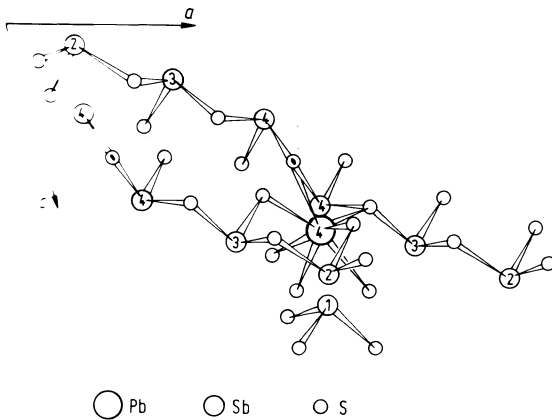


Abb. 2. Koordinationspolyeder der Pb- und Sb-Atome in Heteromorphit

(Abb. 2) mit $[\text{Pb}(1)-\text{S}]$ -Abständen von 2,86 bis 3,60 Å. Der Mittelwert beträgt 3,17 Å. Die Mittelwerte von achtfach koordiniertem Pb in der Plagionitgruppe variieren zwischen 3,16 und 3,21 Å. Pb(2) und Pb(3), in allgemeiner Lage, sind von je sechs S-Atomen verzerrt oktaedrisch umgeben. Die $[\text{Pb}(2)-\text{S}]$ -Abstände liegen zwischen 2,74 und 3,30 Å, Mittel: 2,97 Å; die $[\text{Pb}(3)-\text{S}]$ -Abstände variieren von 2,71 bis 3,34 Å, Mittel: 2,95 Å. Im

Abb. 3. Die Baugruppen im Heteromorphit $\parallel b$ Abb. 4. Die Baugruppen im Semseyit $\parallel b$

Plagionit und Semseyit beträgt der mittlere (Pb—S)-Abstand von sechsfach koordiniertem Pb je 2,97 Å. Weitere Sechs-Koordinationen des Pb in Sulfosalzen haben einen mittleren (Pb—S)-Abstand von 2,95 Å (Nowacki, 1969). Pb(4), in allgemeiner Lage, ist von sieben S-Atomen umgeben. Das Koordinationspolyeder läßt sich als verzerrtes Oktaeder mit $\text{S}(3)_1$, $\text{S}(7)_1$, $\text{S}(2)_8$ und $\text{S}(8)_1$ als Basis und $\text{S}(6)_1$ als Spitze beschreiben; das andere Ende ist aufgespalten und von $\text{S}(5)_8$ und $\text{S}(1)_5$ besetzt. Die Abstände variieren von 2,80 bis 3,33 Å, Mittel: 3,02 Å. Der Mittelwert anderer Sieben-Koordinationen von Pb beträgt 3,045 Å (Nowacki, 1969); die Mittelwerte in der Plagionitgruppe liegen zwischen 3,01 und 3,09 Å.

$\text{Sb}(2)$, $\text{Sb}(3)$ und $\text{Sb}(4)$, in allgemeiner Lage, besitzen die übliche trigonal-pyramidale Koordination mit mittleren ($\text{Sb}-\text{S}$)-Abständen von 2,55, 2,48 und 2,46 Å. Weitere ($\text{Sb}-\text{S}$)-Abstände sind größer als 3,0 Å. Der ($\text{Sb}-\text{S}$)-Abstand für kovalente Bindung berechnet sich zu 2,45 Å (Pauling, 1962). Die mittleren Bindungswinkel für die Sb -Pyramiden betragen 93,8, 92,8 und 93,8°. $\text{Sb}(1)$ ist von drei S -Atomen trigonal-pyramidal in einem mittleren Abstand von 2,75 Å und bei einem mittleren Bindungswinkel von 89,0° umgeben. Mit zwei weiteren S -Atomen im Abstand von 2,92 und 3,04 Å wird eine deformierte tetragonale Pyramide gebildet. Die [$\text{Sb}(1)-\text{S}$]-Abstände sind deutlich länger. Eine mögliche statistische Besetzung der $\text{Sb}(1)$ -Lage durch Pb wurde nicht untersucht. Die Mikrosondenanalyse zeigt keinen Pb -Überschuß.

In Abb. 3 sind die – neben den Pb -Atomen – strukturbestimmenden Baugruppen des Heteromorphits dargestellt. $\text{S}(1)$ auf der zweizähligen Lage baut aus den über Ecken miteinander verknüpften $\text{Sb}(4)$ -, $\text{Sb}(3)$, $\text{Sb}(2)$ - und $\text{Sb}(1)$ -Pyramiden eine endliche Sb_8S_{17} -Baugruppe auf. Diese Gruppe enthält neun von zehn S -Atomen. Der Heteromorphit läßt sich demnach in der Klassifikation der Sulfosalze von Nowacki (1968, 1969, 1970) mit einem Verhältnis von $\text{S}:\text{Sb} = \varphi = 2,4$ in der Gruppe III ($2 < \varphi < 3$) unter a_1 (zu endlichen Gruppen B_yS_z verknüpfte BS_3 -Pyramiden mit zusätzlichem S) einordnen. Ersetzt man in der Sb_8S_{15} -Gruppe des Fülöppits (Edenharter und Nowacki, 1975) $\text{Sb}(4)$ durch Pb und fügt wegen der höheren Koordination des Pb noch vier S -Atome hinzu, so erhält man als mögliches Baumotiv des Heteromorphits eine $\text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{S}_{19}$ -Gruppe (Abb. 3). Diese Baugruppen werden über Pb -Atome eng miteinander verknüpft und bilden Schichten (PbS -ähnliche Bereiche, die an den $\text{Pb}(1)$ stark gestört sind) || (112). Die Schichten sind über lange ($\text{Sb}-\text{S}$)-Bindungen (> 3 Å) miteinander verbunden. Daraus erklärt sich die gute Spaltbarkeit von Heteromorphit || (112). Ein Vergleich von Abb. 3 mit Abb. 4 (Baugruppen der beiden Sulfosalze) zeigt die enge Verwandtschaft des Heteromorphits mit dem Semseyit. Im Semseyit liegt eine endliche Sb_6S_{17} -Kette neben einer isolierten (SbS_3)-Pyramide vor. Das zweite Baumotiv, die $\text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{S}_z$ -Gruppe, ist in beiden Sulfosalzen nahezu gleich, die Gruppen unterscheiden sich nur durch die Koordination der Pb -Atome ($\text{Pb}(3)$ in Heteromorphit mit $\text{KZ} = 6$, $\text{Pb}(4)$ im Semseyit mit $\text{KZ} = 7$).

Die Berechnungen wurden auf der IBM 370 der BEDAG, Bern, mit der Programmbibliothek KRIPROG, von P. Engel (Bern) in PL/I geschrieben, und dem FORTRAN-Programm ABCOR von Alcock ausgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. W. Nowacki für seine Unterstützung und für wertvolle Anregungen. Herrn Dr. Gabe (Ottawa) bin ich für einen Heteromorphitkristall und Pd Dr. P. Engel für verschiedene Hilfe sehr zu Dank verpflichtet. Die Untersuchung wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.228-0.74) und der Stiftung Entwicklungsfonds Seltene Metalle unterstützt, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Eine F_o/F_c -Tabelle wurde dieser Arbeit nicht beigefügt. Die Tabelle liegt als Computer-Ausgabe vor und kann vom Autor erhalten werden.

Literatur

- Alcock, N. W.: Acta Crystallogr. **A 26**, 437–439 (1970)
Seung-Am Cho, Wuensch, B. J.: Nature **225**, 444–445 (1970)
Seung-Am Cho, Wuensch, B. J.: Z. Kristallogr. **139**, 351–378 (1974)
Edenharter, A., Nowacki, W.: Z. Kristallogr. **142**, 196–215 (1975)
Edenharter, A., Nowacki, W.: N. Jb. Min. Mh. 193–195 (1975)
de Finaly, I., Koch, S.: Min. Mag. **22**, 179–184 (1929)
Jambor, J. L.: Min. Mag. **37**, 442–446 (1969)
Kohatsu, J. J., Wuensch, B. J.: Amer. Crystallogr. Assoc. Spring Meeting, March 24–28, Univ. of California, Program and Abstracts, **B 6**, 40 (1974)
Kohatsu, J. J., Wuensch, B. J.: Acta Crystallogr. (in press)
Nowacki, W.: Z. Kristallogr. **128**, 427–428 (1968)
Nowacki, W.: Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt. **49**, 109–156 (1969)
W. Nowacki, W.: Acta Crystallogr. **B 26**, 286–289 (1970)
Spencer, L. J.: Min. Mag. **12**, 55–68 (1899)