

Refinement of the crystal structure of emplectite, CuBiS_2 *

By JAN C. PORTHEINE** and W. NOWACKI

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern***

(Received 2 September 1974)

Auszug

Die Kristallstruktur des Emplektits, CuBiS_2 , wurde auf Grund von dreidimensionalen Röntgendaten verfeinert. Die Raumgruppe ist $Pnma$ und die Gitterkonstanten betragen: $a = 6,1426(3)$, $b = 3,9189(4)$ und $c = 14,5282(7)$ Å; $Z = 4$. Intensitäten wurden mit Hilfe eines Supper-Pace Autodiffraktometers unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung gemessen. Für die 375 unabhängigen Reflexe ist der endgültige R -Wert gleich 0,063.

Die erhaltene Struktur stimmt mit derjenigen von HOFMANN (1933) und KUPČÍK (1965) überein. Die kürzesten (Bi—S)-Abstände [2,536(4) und 2 mal 2,653(2) Å] spannen eine trigonale Pyramide mit Bi als Spitze auf. Die BiS_3 -Pyramiden sind über gemeinsame Ecken zu endlosen Ketten verknüpft, welche die Zusammensetzung BiS_2 und die Periode b haben. Cu ist von vier S-Atomen [mit den Abständen 2,304(5), 2,317(5) und 2 mal 2,343(3) Å] in Form eines fast regulären Tetraeders koordiniert. Die BiS_2 -Ketten bilden zusammen mit den CuS_4 -Tetraederketten Schichten $\parallel (001)$. Wegen der endlosen BiS_2 -Ketten muß die Emplektitstruktur dem Typ IV.a₃ der Klassifikation von NOWACKI (1969) zugeordnet werden.

Die bekannten Strukturen der Cu,Bi-führenden Sulfosalze CuBi_5S_8 , $\text{Cu}_{2+x}\text{Bi}_{6-x}\text{S}_9$ ($x = 1,21$), Hodrushit, $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ und Emplektit weisen gemeinsame strukturelle Einheiten, die als Doppelketten von viereckigen BiS_5 -Pyramiden beschrieben werden können, auf. Solch eine Pyramide wird von den fünf nächsten S-Nachbarn des Bi-Atoms gebildet, während das Bi-Atom selber dem Zentrum der Basisfläche naheliegt. Jede BiS_5 -Pyramide besitzt zwei gegenüberliegende Basiskanten, die mit angrenzenden Pyramiden gemeinsam sind, wodurch eine erste endlose Kette entsteht, und zwei Pyramidenkanten, die zu anderen angrenzenden Pyramiden gehören, welche eine zweite, mit der ersten parallele und äquivalente Kette bilden. Die Doppelkette hat eine Zusammensetzung von Bi_2S_4 und eine Periode von 4 Å, die mit der kleinsten Gitterkonstanten der genannten Strukturen übereinstimmt.

* Communication no. 263 b.—Part 78 on sulfides.

** Present address: Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X de l'Université, 24 Quai Ernest Ansermet, 1211 Genève 4.

*** CH—3012 Bern, Sahlstrasse 6.

Abstract

The crystal structure of emplectite, CuBiS_2 , has been refined with the aid of three-dimensional x-ray intensity data. The space group is $Pnma$ and the lattice dimensions are: $a = 6.1426(3)$, $b = 3.9189(4)$ and $c = 14.5282(7)$ Å; $Z = 4$. The intensities were measured by means of a Supper-Pace autodiffractometer using $\text{CuK}\alpha$ radiation. The final R value for the 375 independent reflections is 0.063.

The resulting structure corresponds to the structures of HOFMANN (1933) and KUPČÍK (1965). The three smallest Bi—S distances [2.536(4) and two of 2.653(2) Å] span a trigonal pyramid with Bi at the vertex. The BiS_3 pyramids are coupled by corner sharing to endless chains with composition BiS_2 and b as period. Cu is coordinated by four S atoms [at distances 2.304(5), 2.317(5) and two of 2.343(3) Å] in a nearly regular tetrahedron. The BiS_2 chains join with chains of CuS_4 tetrahedra to form sheets parallel to (001). Because of the endless BiS_2 chains emplectite belongs to type IV.a₃ of NOWACKI's (1969) classification.

The known structures of the Cu,Bi-bearing sulfosalts CuBi_5S_8 , $\text{Cu}_{2+x}\text{Bi}_{4-x}\text{S}_9$ ($x = 1.21$), hodrushite, $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ and emplectite have in common structural units which can be described as double chains of BiS_5 square pyramids. Such a pyramid is formed by the five nearest S neighbours of the Bi atom, while the Bi itself lies near the center of the basal plane. Each BiS_5 pyramid shares two opposite edges of the basal plane with adjacent pyramids in one endless chain; two side edges are shared with pyramids belonging to the second chain, which is parallel and equivalent to the first chain. The double chain has a composition of Bi_2S_4 and a period of 4 Å corresponding to the shortest lattice dimension of the structures mentioned.

Introduction

The crystal structures of the sulfosalt minerals wolfsbergite CuSbS_2 and emplectite CuBiS_2 , which are isotopic, were determined by HOFMANN in 1933. His atomic coordinates were obtained by trial and error methods on the basis of photographic intensity data. KUPČÍK (1965) refined the emplectite structure, using photographic data, and showed that HOFMANN's (1933) structure is correct. At present a refinement of emplectite is reported in which diffractometer data are used. The resulting geometry is essentially the same as the previous ones, but more accurate.

Experimental

For this investigation a crystal was selected from a sample originating from Schwarzenberg in Germany. The crystal had the shape of a short needle with one naturally rounded-off end. It had an anthracite-like appearance and dimensions $0.085 \times 0.094 \times 0.127$ mm. The longest dimension was along the needle axis [010].

Because of the systematic absences $hk0$ for h odd and $0kl$ for $k + l$ odd the diffraction symbol is $mmmPn-a$. $Pnma$ (D_{2h}^{16}) and $Pn2_1a$

