

Zur Klassifikation der Sulfosalze*

VON WERNER NOWACKI

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern, Schweiz

(Eingegangen am 4. März 1969 und wiedereingereicht am 14. April 1969)

A structural classification of the sulphosalts is given. A sulphosalt has the general structural formula $[B_m C_n | C_p | A_{1,a}^{I-IV} | A_{2,r}^{VI-VIII}]$, where $B = \text{As, Sb, Bi}$, $C = \text{S (Se, Te)}$, $A_1 =$ metals with coordination number (C.N.) 2, 3 or 4, $A_2 =$ metals with C.N. 6, 7, 8 or 9. The $B_m C_n$ constitute a 'Verband' of B and C atoms: finite groups, rings, chains or nets of BC_3 trigonal pyramids (or BC_4 tetrahedra). The C_p atoms do not belong to this 'Verband', but are 'extra'. These 'Verbände', the nature of which is determined by the ratio $\varphi = (n+p)/m$, with the C_p 's are connected by the A_1 and A_2 atoms. In nature we have A_1 (C.N. 2) = Ag, Tl, Hg, (C.N. 3) = Ag, Cu, Tl (?), (C.N. 4) = Ag, Cu, Zn; A_2 (C.N. 6) = Pb, Fe, Co, Ni, Hg, (C.N. 7) = Pb, Tl, (C.N. 8, 9) = Pb, *i.e.* only mono- or divalent metals. All structural known sulphosalts can be classified according to this scheme. The structure of a sulphosalt is determined by its 'Verband' $B_m C_n$ (+ the C_p 's) together with the coordination polyhedra around the $A_{1,2}$ atoms.

Als Sulfosalz im weiteren Sinne werde eine Verbindung vom Typus $M_{1,x_1} M_{2,x_2} \dots \text{As}_{y_1} \text{Sb}_{y_2} \text{Bi}_{y_3} \text{S}_z$ bezeichnet, wobei x_2, \dots und/oder eine oder zwei der Zahlen y_1, y_2 und y_3 gleich null und an Stelle von S auch etwas Se oder/und Te treten kann. Zweckmässigerweise werden zwei Gruppen unterschieden:

* Mitt. Nr. 193. – Teil 45 der Arbeiten über Sulfosalze. Hauptvortrag, 10. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Bern, 3.–5. Oktober 1968. Referate S. 6 und *Z. Kristallogr.* **128** (1969), 427–428.

Tabelle 1. Strukturelle Klassifikation der Sulfosalze

I.a	$\varphi > 4$	a_1 .	Isolierte oder verknüpfte	BS ₃ -Pyramiden mit zusätzlichen S
		a_2 .	Isolierte oder verknüpfte	BS ₄ -Tetraeder mit zusätzlichen S
I.b	$\varphi = 4$	b_1 .	Isolierte oder verknüpfte	BS ₃ -Pyramiden mit zusätzlichen S (Stephanit)
		b_2 .	Isolierte	BS ₄ -Tetraeder (Enargit, Luzonit)
		b_3 .	Verknüpfte	BS ₄ -Tetraeder mit zusätzlichen S
I.c	$3 < \varphi < 4$	c_1 .	Isolierte oder verknüpfte	BS ₃ -Pyramiden mit zusätzlichen S (isolierte Pyramiden: Binnit, Gratonit, Jordanit, Meneghinit, Tetradrit)
		c_2 .	Verknüpfte	BS ₄ -Tetraeder (ev. mit zusätzlichen S)
II.	$\varphi = 3$	a_1 .	Isolierte	BS ₃ -Pyramiden Bournonit, Freieslebenit, Marrit, Nowackiit, Proustite, Pyrrargyrit, Pyrostilpnit, Seligmannit, Xanthokon)
		a_2 .	Verknüpfte	BS ₃ -Pyramiden mit zusätzlichen S (Aikinit)
		a_3 .	Verknüpfte	BS ₄ -Tetraeder (ev. mit zusätzlichen S)
III.	$2 < \varphi < 3$	a_1 .	Zu endlichen Gruppen verknüpfte	BS ₃ -Pyramiden (ev. mit zusätzlichen S) (Baumhauerit, Hatchit, Jamesonit, Rathit-I, Wallisit)
		a_2 .	Neben isolierten zu endlichen Gruppen verknüpfte	BS ₃ -Pyramiden (ev. mit zusätzlichen S) (Dufrenoyisit)
		a_3 .	Zu unendlichen Ketten oder Spiralen (oder Ringen) verknüpfte	BS ₃ -Pyramiden mit zusätzlichen S (Cosalit)
		a_4 .	Zu endlichen Gruppen verknüpfte	BS ₄ -Tetraeder (ev. mit zusätzlichen S)
IV.	$\varphi = 2$	a_1 .	Zu Ringen verknüpfte	BS ₃ -Pyramiden (Zweierring: Livingstonit, Dreierring: Smithit, Trechmannit)
		a_2 .	Zu endlichen Gruppen verknüpfte	BS ₃ -Pyramiden (ev. mit zusätzlichen S)
		a_3 .	Zu unendlichen Ketten oder Spiralen	BS ₃ -Pyramiden (Berthierit, Emplektit, Livingstonit, Lorandit, Miargyrit, Skleroklas, Wolfsbergit)
		a_4 .	Zu unendlichen Ketten oder Spiralen	BS ₃ -Pyramiden mit zusätzlichen S (Galenobismuthin)
		a_5 .	Verknüpfte	BS ₄ -Tetraeder
V.	$1 < \varphi < 2$	a_1 .	Zu endlichen Gruppen verknüpfte	BS ₃ -Pyramiden (ev. mit zusätzlichen S)
		a_2 .	Zu unendlichen Netzen verknüpfte	BS ₃ -Pyramiden (ev. mit zusätzlichen S) (Auripigment, Hutchinsonit)
VI.	$\varphi = 1$	a_1 .	(B–M)-, (B–B)-Bindungen vorhanden. Wenn –S–, so BS _{3/3} -Verbände möglich (Galenobismuthin)	

- (a) *Sulfosalze in engerem Sinne*, vom Typus
 $[(M_1^+)_{x_1}S]_{x_1}[(M_2)^{2+}S]_{x_2} \dots (As_2S_3)_{y_1}(Sb_2S_3)_{y_2}(Bi_2S_3)_{y_3}$
 oder $[(M_1^+)_{x_1}S]_{x_1}[(M_2)^{2+}S]_{x_2} \dots (As_2S_5)_{y_1} \dots$
 {bei ihnen ist die Valenzregel erfüllt} und
- (b) *komplexe Sulfide*, bei denen diese Regel nicht erfüllt ist (z. B. Binnit $Cu_{12}As_4S_{13}$, $12 \cdot 1 + 4 \cdot 3 = 24 \neq 26 = 13 \cdot 2$)
 {Verbindungen von stark kovalentem Charakter}.

- I. $\varphi > 3$
 (a) $\varphi > 4$
 (b) $\varphi = 4$
 (c) $3 < \varphi < 4$
- II. $\varphi = 3$
 III. $2 < \varphi < 3$
 IV. $\varphi = 2$
 V. $1 < \varphi < 2$
 VI. $\varphi = 1$.

Eine Klassifikation der Sulfosalze ist nun durch die Grösse $\varphi = z/(y_1 + y_2 + y_3)$, d.h. durch das Verhältnis der Zahl der Schwefel (inkl. Se, Te)- zur Gesamtzahl ($y_1 + y_2 + y_3$) der B-Atome (= As, Sb, Bi) gegeben. Wir unterscheiden sechs Hauptgruppen:

Erfahrungsgemäss bilden die B-Atome die Spitze einer trigonalen Pyramide mit den S-Atomen als Basis (oder sie sind tetraedrisch von vier S umgeben) und von allen S-Atomen gehen meistens höchstens zwei kurze Bindungen aus (Ausnahme: z.B. Galenobismuthin).

Tabelle 2. *Strukturformeln einiger Sulfosalze*

Strukturtyp	Name	Strukturformel
I. b_1	Stephanit	$[SbS_3 S Ag_5^{III}]$
I. b_2	Enargit Luzonit	$[As^{IV}S_4 Cu_3^{IV}]$ $[As^{IV}S_4 Cu_3^{IV}]$
I. c_1	Binnit Tetraedrit Gratonit	$[(AsS_3)_4 S Cu_6^{III}Cu_6^{IV}]$ $[(SbS_3)_4 S Cu_6^{III}Cu_6^{IV}]$ $[(AsS_3)_4 S_3 Pb_9^{V+II}]$
II. a_1	Proustit Xanthokon Pyrargyrit Pyrostilpnit Marrit Seligmannit Bournonit Nowackiit	$[AsS_3 Ag_3^{II}]$ $[AsS_3 Ag_3^{II}]$ $[SbS_3 Ag_3^{II}]$ $[SbS_3 Ag^{II}Ag^{III}Ag^{II+II}]$ $[AsS_3 Ag^{IV}Pb^{VI}]$ $[(AsS_3)_2 Cu_2^{IV}Pb^{VII}Pb^{VIII}]$ $[(SbS_3)_2 Cu_2^{IV}Pb^{VII}Pb^{VIII}]$ $[(AsS_3)_4 Cu_6^{IV}Zn_3^{IV}]$
II. a_2	Aikinit	$[BiS_2 S Cu^{IV}Pb^{VII}]$
III. a_1	Rathit-I Rathit-II (Liveingit) Hatchit Wallisit Jamesonit Baumhauerit	$[As_4(As, Ag)S_{10} (Pb, Tl)^{VII}(Pb, Tl)_2^{IX}]$ $[As_{13}S_{28} Pb_3^{VII}Pb_6^{IX}]$ $[As_2S_5 Tl^{II}Ag^{IV}Pb^{VIII}]$ $[As_2S_5 Tl^{II}Cu^{IV}Pb^{VIII}]$ $[Sb_6S_{14} Fe^{VI}Pb_2^{VII}Pb_2^{VIII}]$ $[As_4S_9 Pb^{VII}Pb_2^{IX}]$
III. a_2	Dufrenoyisit	$[As_8S_{19} S Pb^{VI+I}Pb_3^{VII}Pb_4^{IX}]$
III. a_3	Cosalit	$[Bi_4S_8 S_2 Pb_2^{VII}Pb_2^{VIII}]$
IV. a_1	Smithit Trechmannit Livingstonit	$[AsS_2 Ag^{IV}]$ $[AsS_2 Ag^{IV}]$ $[Sb_4S_8 Hg^{II+IV}]$
IV. a_3	Skleroklas Miargyrit Lorandit Wolfsbergit Emplektit Berthierit	$[As_2S_4 Pb^{IX}]$ $[(SbS_2)_2 Ag^{II+I}Ag^{III+I}]$ $[AsS_2 Tl^{II+I}]$ $[SbS_2 Cu^{IV}]$ $[BiS_2 Cu^{IV}]$ $[Sb_2S_4 Fe^{VI}]$
IV. a_4	Galenobismuthin	$[BiS_2(BiS)_2BiS_2 S_2 Pb_2^{VII}]$
V.	Hutchinsonit	$[As_5S_9 (Tl, Pb)^{II+V}(Pb, Tl)^{VII}]$
VI.	Lautit Arsenkies Gudmundit Cobaltin Gersdorffit Ullmannit	$[As^{IV}S Cu^{IV}]$ $[As^{IV}S Fe^{VI}]$ $[Sb^{IV}S Fe^{VI}]$ $[As^{IV}S Co^{VI}]$ $[As^{IV}S Ni^{VI}]$ $[Sb^{IV}S Ni^{VI}]$

Tabelle 3. *Mittlere Atomabstände, Koordinationen und mittlere Bindungswinkel in Sulfosalzen*

1. Mittlere Atomabstände M-S: Koordinationen und Radiensummen.

M	M-S (Å)	Kz	$R_M + R_S$ (Å)
Ag	2,45	2	2,38(R_1), 2,71(R_{12})
	2,55 ₄	3	
	2,64 ₄	4	2,56(T)
As	2,31	3	2,25(R_1), 2,75(R_{12})
	2,24 ₅	4	2,22(T)
	2,31	4(1S+3M)	
Bi	2,71	3	2,55(R_1), 3,05(R_{12})
Co	2,31	6	2,20(R_1), 2,52(R_{12})
Cu	2,28	3	2,22(R_1), 2,55(R_{12})
	2,34	4	2,39(T)
Fe	2,54 (III, IV)	6	2,21(R_1), 2,53(R_{12})
	2,24 (VI)	6	
Hg	3,03	6	2,84(T), 2,86(G), 2,94(P)
Ni	2,34	6	2,19(R_1), 2,51(R_{12})
Pb	2,95	6	2,97(R_{12})
	3,04 ₅ 3,2%	7	3,06(G), 3,05(P)
	3,12 2,4%	8	
	3,18 2%	9	
	[2,986 PbS]	6]	
Sb	2,55	3	2,43(R_1), 2,93(R_{12})
	2,49	4	2,40(T)
Tl	3,02 ₅	2	3,23(G), 3,28(P)
	[3,07 ₅ Hatchit, Wallisit]	2]	
	[3,13 ₅ Hutchinsonit, (Pb, Tl)]	2]	
Zn, Cu	2,329	4	2,35(Zn, T), 2,39(Cu, T)

2. Mittlere Bindungswinkel S-M-S.

M	Kz	Winkel	
		exp.	theor.
Ag	2	164,07 ₅ °	
	3	120,6	120°
	4	107,9	109,4 ₇
As	3	97,6	
	4	104,4	109,4 ₇
Bi	3	94,2 ₅	
Co	6	?	90
Cu	3	120,0	120
	4	109,4 ₃	109,4 ₇
Fe	6	89,2	90
		173,5 ₉	180
Hg	6	90,0	90
Ni	6	98,4 ₁	90
Pb	6	90,0	90
Sb	3	92,5 ₃	
	4	?	109,4 ₇
Tl	2	(83,0 ₆)	
Zn, Cu	4	109,3 ₇	109,4 ₇

Setzt man dies neben der Gleichwertigkeit aller **B**'s als vorgegebenes geometrisches Prinzip voraus, so ist es leicht möglich, für einen gegebenen φ -Wert geometrisch-topologische Verknüpfungsmöglichkeiten von **BS**₃-Pyramiden (bzw. **BS**₄-Tetraedern) abzuleiten. Dies führt zu Tabelle 1, welche eine erste *Hauptklassifikation der Sulfosalze* darstellt. Sie kann natürlich je nach der speziellen Metrik verfeinert werden. Beispielsweise können die **B**-Spitzen einer unendlichen Kette (der Zusammensetzung **BS**_{2/2}**S**=**BS**₂) alle in dieselbe Richtung weisen oder nach 1, 2, 3, Pyramiden ihre Richtung ändern (ähnlich wie bei den Silikaten).

Sind zwei oder mehr verschiedenartige **B**'s vorhanden, so erhöht sich die Zahl der denkbaren Verknüpfungsmöglichkeiten beträchtlich. Ausserdem bestehen die Möglichkeiten einer geordneten bzw. ungeordneten Besetzung durch die **B**'s.

Die oben gegebene allgemeine Sulfosalzformel kann noch allgemeiner als $A_{1,x_1}A_{2,x_2}B_yC_z$ geschrieben werden. Dabei bedeuten **B**=As, Sb, Bi und **C**=S, Se, Te, während mit **A**₁ die Metalle mit einer Koordinationszahl II, III oder IV und mit **A**₂ diejenigen mit einer Koordinationszahl VI bis IX bezeichnet werden. Es sind:

- A**₁ (Kz. 2)=Ag, Tl, Hg
 (Kz. 3)=Ag, Cu, Tl (?)
 (Kz. 4)=Ag, Cu, Zn
- A**₂ (Kz. 6)=Pb, Fe, Co, Ni, Hg
 (Kz. 7)=Pb, Tl
 (Kz. 8)=Pb
 (Kz. 9)=Pb

Die *allgemeine Strukturformel* eines Sulfosalzes lautet daher $[B_m C_n] C_p [A_{1,a}^{II-IV} A_{2,r}^{VI-IX}]$.

In Tabelle 2 sind die *Strukturformeln* einiger Sulfosalze gemäss dieser Schreibweise zusammengestellt.

Die mittleren (**A**, **B**-**S**)-Abstände mit Angabe der Kz. und der mittleren (**S**-**A**, **B**-**S**)-Bindungswinkel sind aus Tabelle 3 ersichtlich [R_1 =Einfachbindungs-, R_{12} =Metall-, T =Tetraeder-Radius, G =Ionenradius nach Goldschmidt, P nach Pauling].

Bei Ag: IV.*a*₃ (Kettenstruktur) z.B. sind die mittleren (Ag-**S**)-Abstände deutlich kleiner als bei IV.*a*₁ (Dreieringstrukturen). Die Ketten üben eine grössere van der Waals'sche Anziehung als die kleinen Dreieringe aufeinander aus. Die Zunahme des Abstandes **A**-**S** mit wachsender Kz. ist bei Ag und Pb sehr gut zu sehen. Der Bindungscharakter ist meistens stark kovalent [Δx -Werte=0,5-0,7], ausser bei Pb [Δx =0,9, entsprechend ca. 20% heteropolarem Anteil] und Tl [Δx =1,0 → 22%], bei denen die Summe der Ionenradien (Pb: 3,06) auch den beobachteten Abständen (Pb: 2,95-3,18 Å) gut entsprechen. Die mittleren Bindungswinkel stimmen sehr oft erstaunlich gut mit den theoretischen Werten überein.

In mehreren Sulfosalzen treten relativ kurze (**A**-**A**)- oder (**A**-**B**)-Abstände auf. Besonders bei Xanthokon und Pyrostilpnit sind fraglos (**M**-**M**)-Bindungen vorhanden. Dies sind aber wahrscheinlich auch die instabilen Formen von Ag₃AsS₃ bzw. Ag₃SbS₃.

Eine ausführliche Publikation (mit vielen Tabellen) ist in den *Schweiz. Miner. petrogr. Mitt.* **49** (1969) 109-156 erschienen.

Wir danken den Herren Dr. P. Engel, B. Ribar und A. Edenharter für wertvolle Hilfe beim Berechnen von Abständen und Winkeln bestens. Die Untersuchungen wurden vom Schweizerischen Nationalfonds (Proj. Nr. 3508), der Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Proj. Nr. 384/386) und der Stiftung Entwicklungsfonds Seltene Metalle in dankenswerter Weise unterstützt.