

## Die Kristallstruktur des Betehtinit $\text{Pb}_2(\text{Cu, Fe})_{21}\text{S}_{15}$

VON K. DORNBERGER-SCHIFF UND E. HÖHNE

Institut für Strukturforchung, Deutsche Akademie der Wissenschaften, Berlin — Adlershof, Deutschland

(Eingegangen am 18 Februar 1959)

The crystal structure of the mineral betechtinite  $\text{Pb}_2(\text{Cu, Fe})_{21}\text{S}_{15}$  has been determined by Patterson and Fourier methods. Space group *Immm* with 2 formula units in a unit cell of dimensions

$$a = 3.86, \quad b = 14.67, \quad c = 22.80 \text{ \AA}.$$

The Pb-atoms are surrounded by 6 S-atoms occupying the corners of a straight prism with lead in its centre. Some of the Cu-atoms have tetrahedral coordination of S, other Cu-atoms lie in the centre of a triangle which is almost equilateral. Some of the tetrahedrally coordinated Cu-sites are statistically occupied.

The structure determination lead to a correction of the chemical formula which had originally been given as  $\text{Pb}_2(\text{Cu, Fe})_{21}\text{S}_{12}$ .

### 1. Einleitung

Der Betehtinit, ein Bleikupfersulfid, wurde vor einigen Jahren in den Mansfelder 'Rücken' (Deutschland) entdeckt und von Schüller & Wohlmann (1955) als ein neues Mineral identifiziert. Die von ihnen durchgeführte chemische Analyse ergab als Bruttoformel  $\text{PbCu}_{10}\text{FeS}_6$ , die pyknometrische Dichte 6,14 g.cm.<sup>-3</sup>. Die Kristalle wachsen in dünnen Nadeln.

### 2. Experimentelle Untersuchungen

#### (a) Vorbemerkungen

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten, der Raumgruppe sowie der Struktur wurden Schwenk-, 'tilted-crystal'- und Weissenbergaufnahmen mit ungefilterter Cu-Strahlung gemacht. Die Schwärzungswerte der Reflexe wurden mit dem Zeiss-Photometer vermessen (Genauigkeit etwa 20%) und mittels Intensitätsmarken auf relative Intensitäten umgerechnet. Korrigiert wurde auf Lorentz- und Polarisationsfaktor. Es wurde eine sehr dünne Nadel von etwa 0,02 mm. Dicke und annähernd zylinderförmiger Gestalt gewählt und die Absorption durch eine Korrektur für eine zylindrische Probe berücksichtigt. Zur Berechnung der Patterson- bzw. Fourierprojektionen wurde eine 'künstliche Rechentemperatur' eingeführt. Alle Fourier-summationen wurden mit Hilfe der Bevers-Lipson-Streifen durchgeführt (Stützpunktdichte  $\frac{1}{60}$  der Gitterkonstanten).

#### (b) Gitterkonstanten und Raumgruppe

Eindeutig wurde orthorhombische Symmetrie beobachtet und die Gitterkonstanten bestimmt zu:

$$a = 3,86 \pm 0,01, \quad b = 14,67 \pm 0,03, \quad c = 22,80 \pm 0,03 \text{ \AA}.$$

Als Anzahl der Formeleinheiten  $\text{Pb}_2\text{Cu}_{20}\text{FeS}_{12}$  erhält man  $Z \approx 2$ .

Aus der Indizierung der beobachteten Reflexe ergab sich als systematische Auslöschungsregel: Reflexe mit  $h+k+l = 2n+1$  fehlen. Danach sind 4 Raumgruppen möglich, nämlich *I222*, *I2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>*, *I2mm* und *Immm*. Eine Intensitätsstatistik nach Howells, Phillips & Rogers (1950) (Fig. 1) spricht für die zentrosymme-

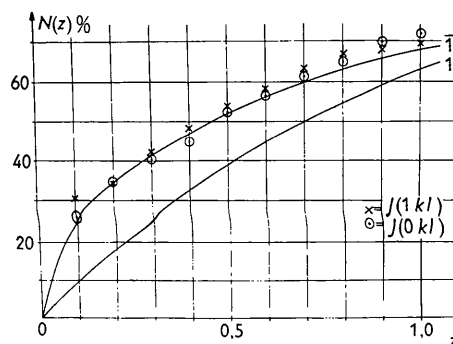


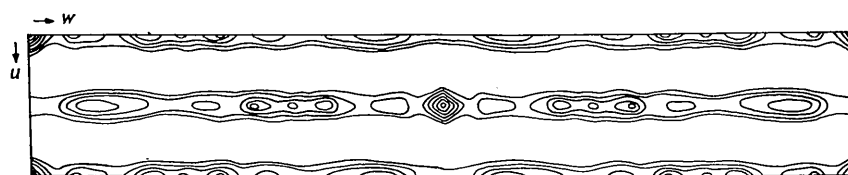
Fig. 1. Intensitätsstatistik.

trische Raumgruppe *Immm*. Dieser Schluss konnte später bei der Diskussion der Pattersonprojektionen  $P(u, w)$  (Fig. 2(a)),  $P(v, w)$  (Fig. 2(b)) und der verallgemeinerten Projektion  $P^1(v, w)$  (Fig. 2(c)) bestätigt werden (Dornberger-Schiff & Höhne, 1957).

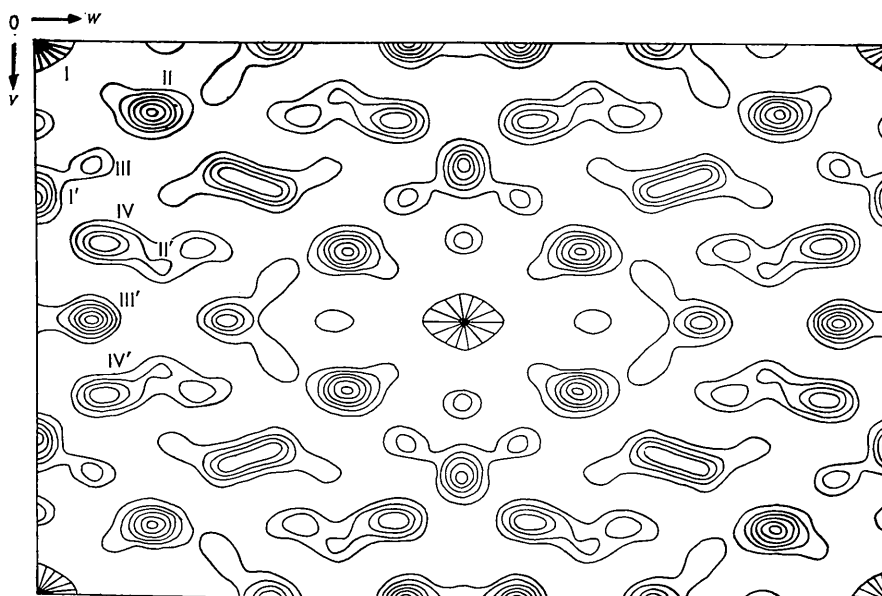
### 3. Strukturanalyse

#### (a) Pattersonsynthesen

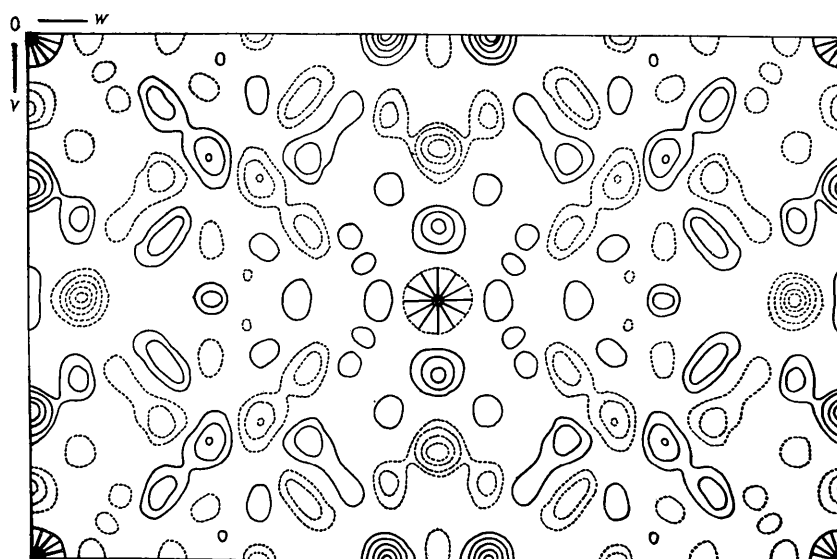
$P(u, w)$  (Fig. 2(a)) zeigt, dass (bei geeigneter Ursprungswahl) alle Atome in  $x = 0$  und  $x = \frac{1}{2}$  liegen, d.h. die allgemeine 16-zählige Punktlage in *Immm* nicht besetzt ist. Alle Atome liegen auf den Spiegelebenen in  $x = 0$  und  $x = \frac{1}{2}$  und besetzen damit höchstens 8-zählige Punktlagen. Aus diesem Grunde und wegen der kurzen *a*-Achse ( $a = 3,86 \text{ \AA}$ ) genügt es, eine gewöhnliche und eine 'erste verallgemeinerte Fourierprojektion' auf die *yz*-Ebene zu berechnen.



(a)



(b)



0 1 2 3Å

(c)

Fig. 2. (a) Patterson-Projektion  $P(u, w)$ . (b) Patterson-Projektion  $P(v, w)$ .  
 (c) 1. Verallgemeinerte Patterson-Projektion  $P^I(v, w)$ .

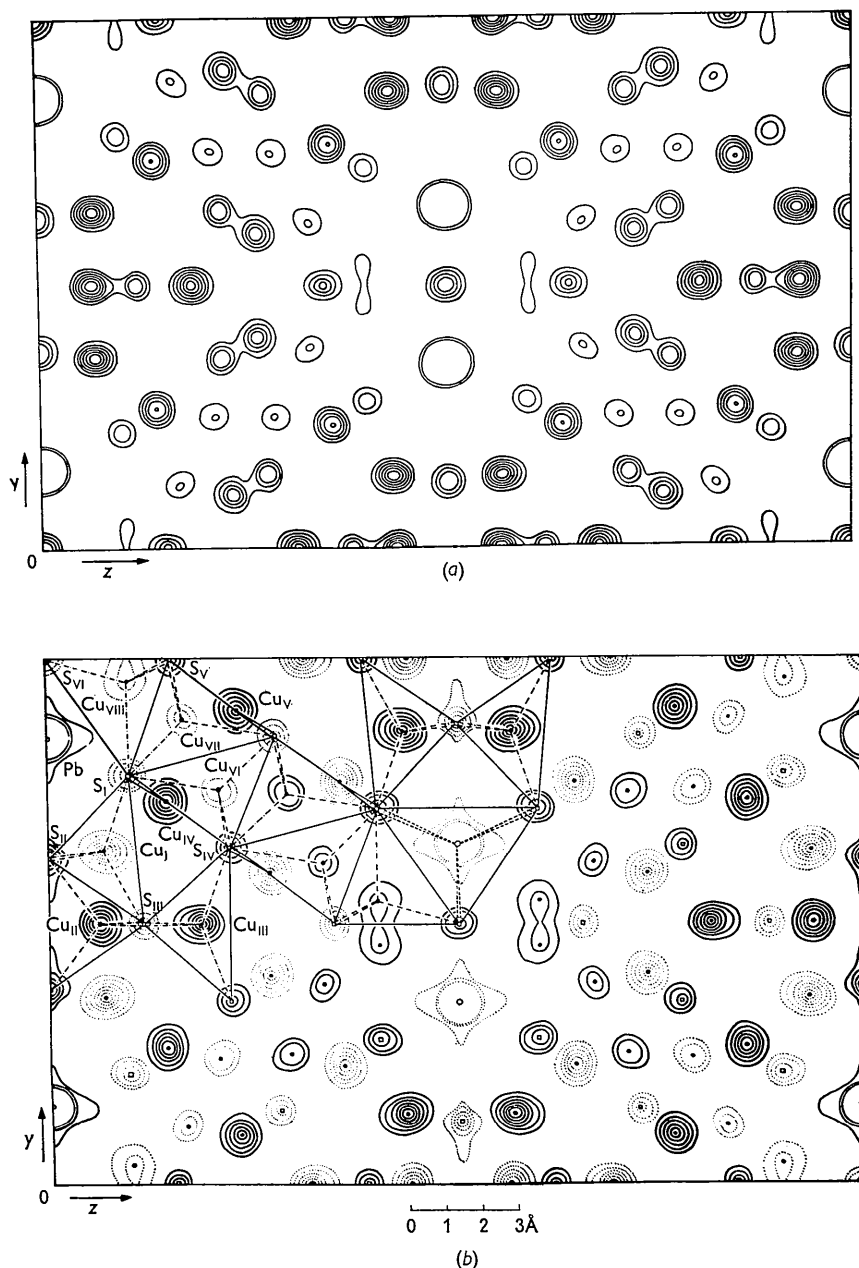


Fig. 3. (a) Elektronendichte-Projektion  $\varrho(y, z)$ . (b) 1. Verallgemeinerte Elektronendichte-Projektion  $\varrho^1(y, z)$ .

Wie zu erwarten, erscheinen die Atome in diesen gut aufgelöst.

In der Elementarzelle befinden sich 4 Bleiatome. Sie können nur eine 4-zählige Lage besetzen, da die 2-zähligen Lagen ausgeschlossen werden können. In den Projektionen  $P(v, w)$  und  $P^1(v, w)$  kommen daher als Pb-Pb Maxima nur entweder das mit I' oder das mit III' bezeichnete (und entsprechende Lagen) in Frage. Diesem Pb-Pb Vektor müssen Differenzen von Pb-Cu Vektoren entsprechen. Aus dieser Überlegung ergibt sich (1) das Maximum I' als einzig mögliches

Pb-Pb Maximum und (2) die Lage von 3 Cu-Atomen entsprechend den Paaren von Pattersonmaxima (II, II'), (III, III') und (IV, IV').

#### (b) Fouriemethoden

Mit den so gefundenen Parametern für die Pb- und 3 Cu-Lagen wurden zunächst die Strukturfaktoranteile berechnet. Von den etwa 220 beobachteten  $|F(0kl)|$ -Werten konnten daraufhin die Vorzeichen der etwa 40 stärksten mit Sicherheit bestimmt werden.

Mit diesen wurde eine erste Elektronendichteprojektion  $\rho(y, z)$  gerechnet. Aus dieser Projektion konnten weitere Lagen ermittelt und wie üblich durch sukzessive Approximation die Struktur aufgeklärt werden. Parallel dazu wurde auch die sukzessive Approximation mit Hilfe von 1. verallgemeinerten Elektronendichteprojektionen  $\rho^1(y, z)$  durchgeführt. In dieser Projektion erscheinen die Atome in  $x = 0$  als Maxima, die in  $x = \frac{1}{2}$  als Minima. Nach je 3 Schritten konnten die Parameter von einer 4-zähligen Pb-Lage, drei 8-zähligen und zwei 4-zähligen Cu-Lagen sowie zwei 8-zählige, drei 4-zählige und eine 2-zählige S-Lage angegeben werden. Die nächstfolgenden beiden Projektionen  $\rho(y, z)$  und  $\rho^1(y, z)$  zeigten übereinstimmend diese Atomlagen gut aufgelöst und ausserdem lediglich 2 schwächere Maxima im Innern der Zelle und eines auf der  $z$ -Achse, die nicht gedeutet waren.

Die Bedeutung dieser relativ schwachen Maxima ergab sich aus Differenzsynthesen  $\Delta\rho(y, z)$  und  $\Delta\rho^1(y, z)$  mit  $\Delta F = F_{\text{abs.}} - F_{\text{bek.}}$ , wobei  $F_{\text{bek.}}$  den Anteil der bekannten Atomlagen zum Strukturfaktor bedeutet: Beide zeigen übereinstimmend die 2 Maxima im Innern der Zelle mit einer jeweils  $\frac{1}{2}$  Cu-Atom entsprechenden Höhe und das dritte Maximum, etwas von der  $z$ -Achse weggerückt, mit einer  $\frac{1}{3}$  Cu-Atom entsprechenden Höhe.

Da keine Überstruktur beobachtet wurde, dürften diese nicht voll besetzten Lagen nur statistisch belegt sein. Mit diesen Atomlagen und statistischen Besetzungen wird die Bruttoformel bezüglich des Pb-

Tabelle 1. *Atomparameter*

Atom	Zähligkeit der Punktlage	Parameter		
		$x$	$y$	$z$
Pb	4	0	0,147	0
Cu <sub>I</sub>	8	0,5	0,364	0,067
Cu <sub>II</sub>	4	0	0,5	0,064
Cu <sub>III</sub>	4	0	0,5	0,185
Cu <sub>IV</sub>	8	0	0,266	0,141
Cu <sub>V</sub>	8	0	0,097	0,233
Cu <sub>VI</sub> *	8	0,5	0,248	0,212
Cu <sub>VII</sub> *	8	0,5	0,117	0,167
Cu <sub>VIII</sub> †	8	0,5	0,034	0,101
S <sub>I</sub>	8	0,5	0,220	0,096
S <sub>II</sub>	4	0	0,375	0
S <sub>III</sub>	4	0,5	0,5	0,117
S <sub>IV</sub>	8	0	0,360	0,222
S <sub>V</sub>	4	0	0	0,150
S <sub>VI</sub>	2	0,5	0	0

\* Statistisch besetzte Lage (Häufigkeit 50 %).

† Statistisch besetzte Lage (Häufigkeit 33 %).

und Cu-Gehalts bestätigt, während der S-Anteil grösser gefunden wurde, nämlich 15 statt 12.

Unter dieser Annahme wurden nochmals für alle  $F$ -Werte Vorzeichen bestimmt und die endgültigen Elektronendichten  $\rho(y, z)$  (Fig. 3(a)) und  $\rho^1(y, z)$  (Fig. 3(b)) berechnet. Beide Projektionen stimmen in Lage und Höhe der Maxima sehr gut überein, so dass damit die Struktur als gesichert erscheint. Die Koordinaten der Atome sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 2. *Atomabstände*

Bindungsabstände (Å)	Tetraederkanten (Å)	Bindungsabstände (Å)	Tetraederkanten (Å)
<b>Tetraeder I:</b>		<b>Tetraeder II:</b>	
Cu <sub>I</sub> -S <sub>I</sub> = 2,2	S <sub>I</sub> -S <sub>III</sub> = 4,14	Cu <sub>II</sub> -S <sub>II</sub> = 2,38	2 × S <sub>II</sub> -S <sub>III</sub> = 3,84
Cu <sub>I</sub> -S <sub>III</sub> = 2,3	2 × S <sub>I</sub> -S <sub>II</sub> = 3,70	Cu <sub>II</sub> -S <sub>II'</sub> = 2,38	2 × S <sub>II</sub> -S <sub>II'</sub> = 3,75
2 × Cu <sub>I</sub> -S <sub>II</sub> = 2,46	2 × S <sub>III</sub> -S <sub>II</sub> = 3,82	2 × Cu <sub>II</sub> -S <sub>III</sub> = 2,30	2 × S <sub>II'</sub> -S <sub>III</sub> = 3,84
	S <sub>II</sub> -S <sub>II</sub> = 3,86		
<b>Tetraeder III:</b>		<b>Tetraeder IV:</b>	
2 × Cu <sub>III</sub> -S <sub>III</sub> = 2,46	2 × S <sub>III</sub> -S <sub>IV</sub> = 3,71	2 × Cu <sub>VI</sub> -S <sub>IV</sub> = 2,53	2 × S <sub>I</sub> -S <sub>IV</sub> = 4,00
Cu <sub>III</sub> -S <sub>IV</sub> = 2,23	2 × S <sub>III</sub> -S <sub>IV'</sub> = 3,71	Cu <sub>VI</sub> -S <sub>I</sub> = 2,66	2 × S <sub>IV</sub> -S <sub>IV'</sub> = 3,95
Cu <sub>III</sub> -S <sub>IV'</sub> = 2,23	S <sub>III</sub> -S <sub>III</sub> = 3,86	Cu <sub>VI</sub> -S <sub>IV''</sub> = 2,20	S <sub>IV</sub> -S <sub>IV''</sub> = 3,86
	S <sub>IV</sub> -S <sub>IV'</sub> = 4,10		S <sub>I</sub> -S <sub>IV''</sub> = 4,29
<b>Tetraeder V:</b>		<b>Tetraeder VI:</b>	
Cu <sub>VII</sub> -S <sub>I</sub> = 2,20	2 × S <sub>I</sub> -S <sub>V</sub> = 3,98	Cu <sub>VIII</sub> -S <sub>VI</sub> = 2,36	2 × S <sub>I</sub> -S <sub>V</sub> = 3,98
Cu <sub>VII</sub> -S <sub>IV''</sub> = 2,57	2 × S <sub>IV''</sub> -S <sub>V</sub> = 4,07	Cu <sub>VIII</sub> -S <sub>I</sub> = 2,73	2 × S <sub>VI</sub> -S <sub>V</sub> = 4,00
2 × Cu <sub>VII</sub> -S <sub>V</sub> = 2,63	S <sub>V</sub> -S <sub>V</sub> = 3,86	2 × Cu <sub>VIII</sub> -S <sub>V</sub> = 2,34	S <sub>I</sub> -S <sub>VI</sub> = 3,97
	S <sub>I</sub> -S <sub>IV''</sub> = 4,29		
<b>Bindungsabstände (Å)</b>		<b>Bindungsabstände (Å)</b>	
<b>Dreieck I<sub>D</sub>:</b>		<b>Dreieck II<sub>D</sub>:</b>	
Cu <sub>IV</sub> -S <sub>IV</sub> = 2,30	2 × S <sub>I</sub> -S <sub>IV</sub> = 4,00	Cu <sub>V</sub> -S <sub>V</sub> = 2,35	2 × S <sub>V</sub> -S <sub>IV''</sub> = 4,06
2 × Cu <sub>IV</sub> -S <sub>I</sub> = 2,29	S <sub>I</sub> -S <sub>I</sub> = 3,86	2 × Cu <sub>V</sub> -S <sub>IV''</sub> = 2,30	S <sub>IV''</sub> -S <sub>IV''</sub> = 3,86
<b>Bindungsabstände (Å)</b>		<b>Bindungsabstände (Å)</b>	
<b>Prisma:</b>		<b>Prisma:</b>	
2 × Pb -S <sub>VI</sub> = 2,93	2 × S <sub>I</sub> -S <sub>VI</sub> = 3,98	2 × Pb -S <sub>I</sub> = 3,17	2 × S <sub>I</sub> -S <sub>I'</sub> = 4,44
2 × Pb -S <sub>I</sub> = 3,17	2 × S <sub>I</sub> -S <sub>VI</sub> = 3,98	2 × Pb -S <sub>I'</sub> = 3,17	2 × S <sub>I'</sub> -S <sub>VI</sub> = 3,98
(Pb -S <sub>II</sub> = 3,30)	S <sub>VI</sub> -S <sub>VI</sub> = S <sub>I</sub> -S <sub>I</sub> = S <sub>I'</sub> -S <sub>I'</sub> = 3,86		



tetraedrischer Koordination derart, dass jedes Tetraeder mit einer Seitenfläche in einer Bandebene und die vierte Ecke in dem anderen Band des Bandpaares liegt. Dabei gehören die drei Kanten der in einer Bandebene liegenden Tetraederseite drei verschiedenen Koordinationsdreiecken an, d.h. die Cu-Atome des Bandes liegen in den Schwerpunkten gerade jener Dreiecke, die nicht Seitenflächen von Koordinations-Tetraedern sind. Die Koordinationspolyeder erklären sehr gut das Nadelwachstum. Oftedal (1932) beobachtete beim Covellin ebenfalls eine Dreiecks-Koordination. Dort bilden diese Dreiecke jedoch parallele Ebenen durch den ganzen Kristall, während hier parallele Bänder vorliegen, die nur in einer Richtung unendlich ausgedehnt sind. Es ist zu vermuten, dass durch diesen Unterschied die unterschiedliche Kristallform erklärt werden könnte. Covellin bildet nämlich Plättchen, während Betehtinit nadelförmig wächst. Die Bindungskräfte im Dreieck dürften stärker als die im Tetraeder sein, da die Cu-S-Abstände im Dreieck im Mittel kleiner sind als im Tetraeder.

Die auf Grund der Struktur geänderte Bruttoformel wurde durch eine nachträgliche sorgfältig durchgeführte chemische Analyse bestätigt:  $Pb_2(Cu,Fe)_{21}S_{15}$ .

Mit dieser Bruttoformel ergibt sich die Röntgendichte zu  $5,73 \text{ g.cm.}^{-3}$ .

Wir danken Herrn Prof. Dr. A. Schüller für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die Überlassung des Materials. Ein grosser Teil der Rechenarbeiten wurde von Frau Lindow ausgeführt.

### Literatur

- DORNBERGER-SCHIFF, K. & HÖHNE, E. (1957). *Z. Geol.* Bd. 6, Nr. 1, 109.  
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* 3, 210.  
 OFTEDAL, J. (1932). *Z. Kristallogr.* 83, 9.  
 SCHÜLLER, A. & WOHLMANN, E. (1955). *Z. Geol.* Bd. 4, Nr. 6, 535.

*Acta Cryst.* (1959). 12, 651

## Laves Phase Compounds of Rare Earths and of Hafnium with Noble Metals

BY VERA B. COMPTON AND BERND T. MATTHIAS

*Bell Telephone Laboratories, Incorporated, Murray Hill, New Jersey, U.S.A.*

(Received 14 November 1958 and in revised form 7 February 1959)

The compounds  $ScIr_2$ ,  $YAl_2$ ,  $YRh_2$ ,  $YIr_2$ ,  $YPt_2$ ,  $LaRu_2$ ,  $LaRh_2$ ,  $LaOs_2$ ,  $LaIr_2$ ,  $LaPt_2$ ,  $CeRu_2$ ,  $CeRh_2$ ,  $CeOs_2$ ,  $CeIr_2$ ,  $PrRu_2$ ,  $PrRh_2$ ,  $PrOs_2$ ,  $PrIr_2$ ,  $PrPt_2$ ,  $NdRu_2$ ,  $NdRh_2$ ,  $NdIr_2$ ,  $NdPt_2$ ,  $GdRh_2$ ,  $GdIr_2$ , and  $GdPt_2$  are cubic Laves phases,  $MgCu_2$  structure (*C15*). The space group is  $O_h^h-Fd\bar{3}m$  with 8 formula weights in the unit cell. Lattice constants for these compounds are reported.

The compounds  $HfRe_2$ ,  $HfOs_2$ ,  $ScRu_2$ ,  $ScOs_2$ ,  $YRu_2$ ,  $YRe_2$ ,  $YOs_2$ ,  $PrOs_2$ ,  $NdOs_2$ ,  $SmOs_2$ ,  $GdRu_2$ ,  $GdOs_2$ ,  $ErRu_2$ ,  $LuRu_2$ , and  $LuOs_2$  are hexagonal Laves phases,  $MgZn_2$  structure (*C14*). The space group is  $D_{6h}^4-P6_3/mmc$  with 4 formula weights in the unit cell. Lattice constants are reported. Both the cubic and hexagonal Laves phases were determined by the powder diffraction method.

The superconducting transition temperatures for  $ScRu_2$ ,  $ScOs_2$ ,  $ScIr_2$ ,  $YRu_2$ ,  $YRe_2$ ,  $YOs_2$ ,  $YIr_2$ ,  $YPt_2$ ,  $LaRu_2$ ,  $LaOs_2$ ,  $CeRu_2$ ,  $LuOs_2$ ,  $HfRe_2$  and  $HfOs_2$  are reported. Ferromagnetic transition temperatures are given for the praseodymium, neodymium and gadolinium compounds and for  $SmOs_2$ .

The investigation of superconductivity and ferromagnetism in Laves phase compounds has continued (Matthias & Corenzwit, 1957; Matthias & Bozorth, 1958) and new compounds of rare earths and of hafnium with noble metals have been prepared. These are  $ScRu_2$ ,  $ScOs_2$ ,  $ScIr_2$ ,  $YRu_2$ ,  $YRh_2$ ,  $YRe_2$ ,  $YOs_2$ ,  $YIr_2$ ,  $YPt_2$ ,  $LaRu_2$ ,  $LaRh_2$ ,  $LaOs_2$ ,  $LaIr_2$ ,  $LaPt_2$ ,  $CeRu_2$ ,  $CeRh_2$ ,  $CeOs_2$ ,  $CeIr_2$ ,  $PrRu_2$ ,  $PrRh_2$ ,  $PrOs_2$ ,  $PrIr_2$ ,  $PrPt_2$ ,  $NdRu_2$ ,  $NdRh_2$ ,  $NdOs_2$ ,  $NdIr_2$ ,  $NdPt_2$ ,  $SmOs_2$ ,  $GdRu_2$ ,  $GdRh_2$ ,  $GdOs_2$ ,  $GdIr_2$ ,  $GdPt_2$ ,  $ErRu_2$ ,  $LuRu_2$ , and  $LuOs_2$ . A  $YAl_2$  compound was also prepared. The hafnium compounds include  $HfRe_2$  and

$HfOs_2$ . The superconductivity and ferromagnetism of the ruthenium compounds of Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd and Er is discussed in the paper by Matthias, Suhl & Corenzwit (1958).

All the compounds except  $SmOs_2$  were prepared by heating stoichiometric amounts of the elements in an arc furnace in a helium or argon atmosphere. The  $SmOs_2$  compound was prepared by powder metallurgy. X-ray diffraction powder photographs were taken of the resulting product using a Norelco camera of 114.6 mm. diameter and Cu *K*-radiation unless otherwise noted.