

Acta Cryst. (1970). B26, 1878

Strukturverfeinerung von Enargit, Cu_3AsS_4 . Von G. ADIWIDJAJA und J. LÖHN, *Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg, 2 Hamburg 13, Grindelallee 48, Deutschland.*

(Eingegangen am 27. Januar 1969 und wiedereingereicht am 14. April 1969)

The structure of enargite was refined with three-dimensional diffractometer data. The unit-cell dimensions are $a = 7.407(\pm 1)$, $b = 6.436(\pm 1)$, $c = 6.154(\pm 1)$ Å. Least-squares refinement with isotropic temperature factors lead to an value of R 0.080.

Enargit ist die rhombische Modifikation von Cu_3AsS_4 (Fig. 1). Es existieren noch zwei weitere und zwar eine tetragonale und eine kubische Modifikation. Die Struktur des Enargits ist eine Überstruktur von Wurtzit. Die Zinkatome werden durch Cu- und As-Atome ersetzt. Die Verfeinerung wurde durchgeführt im Rahmen einer systematischen Untersuchung der Möglichkeiten, aus Elektronenbeugungsreflexen von Mosaikkristallen Strukturaussagen zu erhalten.

Die erste Arbeit über Enargit wurde von de Jong (1928) durchgeführt. Durch Pulveraufnahmen wurde die Isomorphie von Enargit und Famatinit Cu_3SbS_4 gezeigt. Weitere Aussagen über diese beiden Substanzen wurden nicht gemacht.

Takané (1933) bestimmte mit Hilfe von Drehaufnahmen Gitterkonstanten und Raumgruppe: $a = 6,39 (\pm 5)$, $b = 3,68 (\pm 3)$, $c = 6,15 (\pm 5)$ Å, Pmn (D_{2h}^{12}), $Z = 1$. Pauling & Weinbaum (1934) (PW) führten die Strukturbestimmung unter

Benutzung von Schwenkaufnahmen durch. Die Intensitäten wurden visuell geschätzt. Die Ergebnisse werden in dieser Arbeit als Vergleich herangezogen (mit PW gekennzeichnet). Kôzu & Takané (1935) erhielten durch Nachprüfung ihrer ersten Untersuchungen folgende Ergebnisse: $a = 6,39$, $b = 7,35$, $c = 6,15$ Å, $Pnm2_1$ (C_{2v}^2), $Z = 2$.

Es wurde ein nahezu quaderförmiger Enargit-Einkristall ($160 \times 100 \times 240 \mu$) aus Butte (Montana) für die Aufnahmen verwendet. Der Kristall hatte eisenschwarze Farbe. Die Dichte beträgt nach Literaturwerten $4,40 \text{ g.cm}^{-3}$ (Schüller, 1965).

Die Amplituden wurden mit einem Einkristalldiffraktometer (AED-Siemens) gesammelt. Die Anzahl der unabhängigen Reflexe betrug 321. Als Strahlquelle diente $\text{Cu } K\alpha_1$. Die Intensitäten wurden Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigiert, eine Absorptionkorrektur wurde nicht durchgeführt.

Aus den mit dem Diffraktometer gemessenen θ -Werten berechneten wir die Gitterkonstanten:

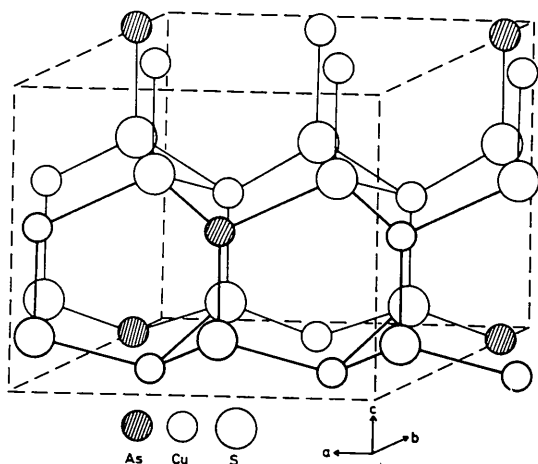


Fig. 1. Die Atomanordnung von Enargit.

PW Ergebnis

$a = 7,407$ (1) Å	$a = 7,43$ (2) Å
$b = 6,436$ (1)	$b = 6,46$ (2)
$c = 6,154$ (1)	$c = 6,18$ (2)

Die Raumgruppe $Pnm2_1$ (No. 31) (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1965) wurde durch Weissenbergaufnahmen bestätigt.

Die von Pauling & Weinbaum (1934) angegebenen Koordinaten wurden als Ausgangsdaten für die Verfeinerung benutzt. Mit der Methode der kleinsten Quadrate (Busing, Martin & Levy, 1962) wurden die Daten verfeinert. Die ungewichtete Verfeinerung ergab $R = 0,080$, die $1/F_0^2$ -Gewichtung $R = 0,078$.

Die Parameter nach der Verfeinerung werden in der Tabelle 1 angegeben.

Die Kupfer- und Arsen-Atome werden jeweils von Schwefel-Atomen tetraedrisch umgeben. Ebenso wird jedes Schwefel-Atom tetraedrisch von drei Kupfer- und einem

Tabelle 1. *Atomparameter von Enargit (Butte, Montana) nach Abschluss der Verfeinerung, verglichen mit den Ergebnissen von Pauling & Weinbaum (1934)*

	Punkt-lage	Koordinaten			B	Pauling & Weinbaum*		
		x	y	z		x	y	z
As(1)	$2a$	0,0000	0,8268 (5)	0,0000	0,0000	0,000	0,820	0,000
Cu(1)	$2a$	0,0000	0,1514 (7)	0,4983 (11)	0,8125	0,000	0,165	0,500
Cu(2)	$4b$	0,2466 (4)	0,3255 (4)	0,9866 (8)	0,9309	0,245	0,333	0,010
S(1)	$2a$	0,0000	0,8226 (13)	0,6454 (15)	0,0000	0,000	0,830	0,640
S(2)	$2a$	0,0000	0,1436 (13)	0,1166 (15)	0,0793	0,000	0,140	0,125
S(3)	$4b$	0,2598 (7)	0,3364 (8)	0,6188 (10)	0,0000	0,255	0,330	0,633

* Entsprechend der Koordinatentransformation geändert.

Tabelle 2. *Atomabstände und Bindungswinkel vom Enargit (Butte, Montana)*

Cu(1'), S ₄ -Tetraeder		Winkel	
Abstand			
Cu(1')-S(1')	2,302 (2) Å	S(1')-Cu(1')-S(2')	111,9 (2)°
Cu(1')-S(2')	2,350	S(1')-Cu(1')-S(3')	109,7
Cu(1')-S(3')	2,381	S(1')-Cu(1')-S(3 ^{IV})	109,7
Cu(1')-S(3 ^{IV})	2,381	S(2')-Cu(1')-S(3')	108,8
S(1')-S(2')	3,855 (3)	S(2')-Cu(1')-S(3 ^{VI})	108,8
S(1')-S(3')	3,830	S(3')-Cu(1')-S(3 ^{IV})	107,8
S(1')-S(3 ^{IV})	3,830		
S(2')-S(3')	3,825		
S(2')-S(3 ^{IV})	3,825		
S(3')-S(3 ^{IV})	3,856		
Cu(2'), S -Tetraeder		Winkel	
Abstand			
Cu(2')-S(1'')	2,321 (2) Å	S(1'')-Cu(2')-S(2')	106,6 (2)°
Cu(2')-S(2')	2,312	S(1'')-Cu(2')-S(3')	113,5
Cu(2')-S(3')	2,323	S(1'')-Cu(2')-S(3'')	104,7
Cu(2')-S(3'')	2,323	S(2')-Cu(2')-S(3')	113,3
S(1'')-S(2')	3,836 (3)	S(2')-Cu(2')-S(3'')	109,7
S(1'')-S(3')	3,836	S(3')-Cu(2')-S(3'')	108,8
S(2')-S(3')	3,825		
S(2')-S(3'')	3,825		
S(3')-S(3'')	3,856		
As(1'), S ₄ -Tetraeder		Winkel	
Abstand			
As(1')-S(1')	2,182 (2) Å	S(1')-As(1')-S(2')	110,1 (2)°
As(1')-S(2')	2,162	S(1')-As(1')-S(3'')	109,1
As(1')-S(3'')	2,192	S(1')-As(1')-S(3''')	109,1
As(1')-S(3''')	2,192	S(2')-As(1')-S(3'')	110,0
S(1')-S(2')	3,561 (3)	S(2')-As(1')-S(3''')	110,0
S(1')-S(3'')	3,677	S(3'')-As(1')-S(3''')	108,6
S(1')-S(3''')	3,677		
S(2')-S(3'')	3,565		
S(2')-S(3''')	3,565		
S(3'')-S(3''')	3,558		

Arsen-Atom umgeben. Es handelt sich in beiden Fällen um verzerrte Tetraeder, die Abstände und Winkel sind in der Tabelle 2 angegeben. Die As-S Abstände sind kleiner als die von PW (2,21–2,24 Å) angegebenen. Dagegen sind die Cu-S Abstände im Cu(1),S₄-Tetraeder etwas grösser als bei PW (2,31–2,33 Å), während diese beim Cu(2),S₄-Tetraeder übereinstimmen.

Dem Direktor des Mineralogisch-Petrographischen Instituts der Universität Hamburg, Herrn Prof. Dr H. Saalfeld, danken wir für die Förderung dieser Arbeit und unserem Kollegen Herrn Dr J. Eck für die wesentliche Hilfe beim Aufnehmen der Strukturamplituden, ebenso der Deutschen Forschungsgemeinschaft für das zur Verfügung gestellte automatische Einkristalldiffraktometer.

Literatur

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS, A Fortran Crystallographic Least-Squares Program*, ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1965). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
- JONG, W. F. DE (1928). *Z. Kristallogr.* **68**, 522.
- KÔZU, S. & TAKANÉ, K. (1935). *Proc. Imp. Acad. Japan*, **11**, 421.
- PAULING, L. & WEINBAUM, S. (1934). *Z. Kristallogr.* **88**, 48.
- SCHÜLLER, A. (1965). *Die Eigenschaften der Minerale*, Teil I, S. 62, 72. Berlin: Akademie Verlag.
- TAKANÉ, K. (1933). *Proc. Imp. Acad. Japan*, **9**, 524.