講 演

硫塩鉱物の結晶化学*

Crystal Chemistry of Sulfosalts

竹内 慶夫 (Yoshio Takeuchi)**

固体をとりあつかう化学の分野において、結晶構造解析法の発展と普及によって、化学結合論あるいは種々の固体物性を直接に構造の観点から研究し議論する道が固定化される、即ち、構造の研究自身が一つの手段として完全に化学の中に同化された段階においては、“結晶化学”という学問の名称は、或いは、時代錯誤的な響きを持つようになるかも知れません。X線による構造の研究が、その困難さのために一つの遊離した学問分科の形で発展して来たところに結晶化学の名が保存されて来た余地があったと思はれます。しかし、それは現在において、質的な変化を重ねた末、結晶の中の原子の相互作用を研究する学問として理解されて居ります。その研究成果の蓄積と方法の発展および化学への漸移的なとり入れによって、その包含する問題は広い対象にわたっていますが、本日ここで問題にするのは、ここ数年来急速に明らかにされた硫塩鉱物の結晶構造を基にして、それらを検討し、硫塩鉱物の構造を支配する原理の一端を議論するにすぎない、いはば“硫塩鉱物の結晶化学入門”とでも云うべきもので、従来殆ど未知であった複雑な硫塩鉱物の相互関係についての理解に多少なりとも役立てば幸いと思います。

硫塩の定義

鉱物の中で炭酸塩とか珪酸塩のような非常に良く知られている鉱物種は何れも酸素酸 (Oxygen acid) の塩類ですが、この酸素酸塩の酸素を硫黄で置き換えたものが硫塩に他なりません。硫塩鉱物の中では As, Sb, Bi の硫塩が最も普通の種類で、これらの原子は何れも3価の状態、後で述べるように原則的に3つの硫黄原子に三角雐状に配位されて居ります。このような“硫塩基”は結晶の構造中に単独に、或いは隅の

* 1968年度日本鉱物学会年会にて講演

** 東京大学理学部鉱物学教室

硫黄原子を共有して有限又は無限の群を形成し、これらは更に Cu, Ag のような 1 価の金属原子、又は Pb 等の 2 価金属原子によって結合されて全体の構造を作り上げています。Pb の代りに、或いは Pb と共存して、Tl も 1 価の形でしばしば硫塩鉱物を形成します。

従って、Cu, Ag, Pb 等の金属原子を A; As, Sb, Bi を T; S を X で代表すると硫塩鉱物の化学式は一般に $A_mT_nX_p$ で表はすことが出来ます。硫化物の中にもこれと類似した化学式を持つものがありますが、前に述べた“硫塩基”の存在の有無によって硫塩鉱物を一応硫化鉱物より区別しておくのが便利だと思います。例えば enargite は Cu_3AsS_4 の化学組成を持って居ますが、この As は 5 価で 4 配位をとり、その構造は wurtzite, ZnS, の構造からその Zn を Cu, As で秩序配列するように置換することによって導くことが出来ます。従って、enargite では Cu と As は同じような金属原子とみなされますから、この鉱物は硫塩鉱物とするよりむしろ硫化鉱物と考えた方が良いと思はれます。一方、tetrahedrite, $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ はしばしば sphalerite, ZnS, 型の構造と間違えて理解されていますが、この構造は sphalerite の Zn を Cu, Sb で置換することによって導くことは出来ず、その中には $[SbS_3]$ の明確な構造単位が含まれており、その点において、sphalerite 型の硫化物ではなく、硫塩鉱物であることが明らかです。

T-S 結合の性格

今まで解析された結果によると、硫塩鉱物の構造中には T 原子 (T=As, Sb, Bi) に最も近い所に 3 つの硫黄原子があり、これらは三角錐を形成して、その頂点に T 原子が存在しています。十分精密化された構造について、T-S 結合距離の平均値を取ると次のようになります。

	AsS ₃	SbS ₃	BiS ₃	As-S の一重結合の値は従来 2.28 Å と報告されていますが、この値は上の表における As-S の bridge bond と non-bridge bond の値の平均に非常に近い値
bridge bond (in Å)	2.31	2.54	2.79	
non-bridge bond	2.26	2.46	2.62	

で、As-S 結合は本質的に p 電子の関与した共有結合であることが分ります。Sb-S, Bi-S についても同様です。bridge bond と non-bridge bond との間には上のように明確な差があり、その差は T 原子の原子番号の増大とともに増しています。その差自身は $[SiO_4]$ における Si-O 結合の程度か、それよりやや大きい程度に過ぎませんが、この傾向は $[XO_4]^{n-}$ イオン (X=Si, P, S, Cl) の X-O 結合と類似しており、 $[XO_4]^{n-}$ イオンにおける議論 (Cruickshank, 1964) と同じような方法で、その差を説明出来る可能性があります。

S-T-S 結合角の平均値は

AsS ₃	SbS ₃	BiS ₃
98.8°	94.6°	92.0°

となり、*p*-結合の性格から予期されるように T 原子の原子番号の増大、即ち原子半径の増大とともに 90° に接近していることが分ります。但し、BiS₃ について信頼すべき値が報告されているのは galenobismutite, PbBi₂S₄ (Iitaka & Nowacki, 1962) のみですので、その結合角の平均値としての信頼度は他の 2 つより低いかも知れません。

以上の結果から各三角錐における S-S の距離を計算することが出来ます。この値は後で構造を議論する際に重要なものですが、この際、三角錐と結合するその周囲の原子集団の影響によって、結合角が変形を受ける事実を考慮すると、S-S 距離は大体次のような範囲に入ります (値は Å 単位):

AsS ₃	SbS ₃	BiS ₃
3.4~3.6	3.6~3.8	3.8~4.1

以上の議論においては、T 原子に最も近い 3 つの硫黄原子に注目し、T-S の結合は本質的に *p*-軌道によるものと考えたわけですが、ここで、stibnite, Sb₂S₃, にお

第 1 図 Stibnite における
5 配位の Sb 原子

ける Sb-S 結合について注目する必要があると思はれます。stibnite の構造は *c* 軸に平行なりボン状の Sb₂S₃ より成っていますが (Ščavničar, 1960), この中に 2 種類の Sb 原子が存在し、一つは 3 つの S に、他の一つは 5 つの S に配位されています。前者は当然 *p*-軌道の性格を持つ結合と考えられますが、後者について Ščavničar は sp^3d^2 の八面体軌道による結合を提案しています。6 つの軌道の電子の中一対は lone pair を形成し、残りの 5 つが四角錐状の配位多面体を作るわけで、Sb はその低面のほぼ中央に存在します。実際に観測された Sb-S 距離は第 1 図の通りで、結合角の平均値は 89.19° となります。このような四角錐状の 5 配位は IF₅, K₂SbF₆, 等ごく僅かな例しか知られて

いません (Alderman & Owston, 1956)。所で、問題は stibnite におけるこのような Sb の配位の存在は、同様な配位が硫塩鉱物の中にも存在する可能性を示唆する点にあります。事実、berthierite, FeSb₂S₄ (Buerger & Hahn, 1955), livingstonite, HgSb₄S₆ (Niizeki & Buerger, 1957b) の Sb-S 原子間距離の値は Sb が 5 配位に近いことを示しています。しかし、これらの場合でも最も近い 3 つの S と他の 2 つの S との距離には明瞭な差がありますから *p*-軌道の性格を完全には失っていないことも事実です。従って、*p*-軌道の性格を Ψ (pyr), 八面体軌道のそれを Ψ (oct) とすると、T-S 結合の性格 Ψ は便宜的に

$$\Psi = c_1\Psi(\text{pyr}) + c_2\Psi(\text{oct})$$

の一次結合で表わしても良さそうです。ここに $c_1 + c_2 = 1$.

硫塩鉱物の場合一般に c_2 は無視出来る程度の値と考えられますが、特に Sb の場合には上述のように c_2 が可成りの値を持つ例があります。T 原子は一般に、それが 3 つの S と三角錐を形成していても、T 原子全般の近接硫黄原子は 6 箇存在し、歪んだ八面体を形成していますが、興味あることは、 c_2 が無視出来ないような場合には、 $\Psi(\text{oct})$ の lone pair 電子との反拗の為に八面体の形成が不理となることが予想される点にあります。stibnite, berthierite, livingstonite の Sb が第 2 図 (右) のように 7 配位をとる事実、このようにして説明することが出来ます。

第 2 図 (左) 3 配位の Sb 原子と、その八面体的配位置の近接原子、(右) 5 配位の Sb 原子と、7 つの近接原子。下図は 1 つの稜に平行な夫々の投影を示す。

T-S 結合について、更に一つ注目すべき点は nowackiite, $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{As}_4\text{S}_{12}$ (Marumo, 1967) における AsS_3 の結合角が $101.63 \pm 0.4^\circ$ (平均値) の値を持ち、

上述の平均値 98.8° から可成りのズレを示している点にあります。このことは或いは T-S 結合に更に sp^3 混成軌道 (1 対の電子は lone pair を作る) が関与していることを示唆するものかも知れません。このことは硫化物の中で四面体結合型のものと密接な関係をもった他の硫塩鉱物例えば chalcostibite, CuSbS_2 等の精密解析の結果をまたなければ詳細な議論は出来ないと思いますが、何れにしても前に述べた Ψ の式の中に第 3 のパラメーター c_3 を含む項を加えておいた方が良さそうです。

以上 T-S 結合について考察しましたが、硫塩鉱物において $c_1 = 0$ のようなものは見当たらず、例外なしに一つの T 原子について 3 つの最近接 S 原子の存在が認められますから、基本的には p^3 軌道の関与したものとして一般的な議論を進めても良いと思われます。

化 学 組 成

硫塩鉱物の化学式は一般に化学量論を満足しています。一見重要と思われる例外が 2 つ存在しますが、その一つは rathite 類の硫塩で例えば rathite-I の化学組成は $\text{Pb}_{11}\text{As}_{20}\text{S}_{40}$ で与えられ、これは明らかに構成原子の通常の原子価を満足していません。然しながら Marumo, Nowacki (1965) の最近の研究によると、この鉱物は Tl を含

み、構造の注意深い精密化の結果によると Ag が 1 つの As の位置に統計的な分布をしている事実が判明し、化学式は従って $(\text{Pb}, \text{Tl})_{12}(\text{As}, \text{Ag})_{19}\text{S}_{10}$ と書き改められるべきことが分りました。問題は存在する Tl, Ag が丁度化学量論を満足する程度の量である点です。rathite 類の他のものにも化学量論から多少のズレを示す化学式を持つものがありますが、それについても同じようなことが起きているように思われます。従って、rathite 類の中には化学量論を満足しないものがあるという十分な根拠は存在しません。

一見、化学量論を満足しないように見受けとられるものの他の 1 つの例は tetrahedrite, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ —tennantite, $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ 固溶体系の鉱物です。この場合、しかしながら、Cu は殆ど例外なしに Fe, Zn 等の 2 価の原子で置換されており、その意味において化学式は $(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn})_{12}(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}$ と表わした方がより妥当であることが分ります。問題はこの Fe, Zn の量で、*The System of Mineralogy* (Fron del, 1946) の中に収録されている 42 の分析値の中から Hg 含量の多いもの及び Fe, Zn の量が 2% 以下のものを省いた 38 の分析値について統計を取ってみると 6~9 wt% の範囲に入るものが非常に多いことが分ります (第 3 図 a), また Greaser (1965) による 11 試料の分光分析の結果も、同じような結果を与えています (第 3 図 b), これらの結果

第 3 図 tetrahedrite (tennantite) の化学組成の統計。(a) *The System of Mineralogy* からのデータ。(b) Greaser (1965) による 11 の分光分析の結果によるもの。(c) Schroll & Ibrahim (1959) の半定量的な分光分析の結果によるもの。

は、この鉱物の化学組成が化学量論を満足する化学式 $\text{Cu}_{10}(\text{Fe}, \text{Zn})_2(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}$ に非常に近いものであることを示しています。事実、理想的な化学式について Fe, Zn の wt% を計算してみると、

化学式	Fe %	Zn %
$\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	6.76	
$\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$	7.63	
$\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$		7.84
$\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$		8.79

となり、Fe, Zn の量が、この固溶体系について 6~9wt% の範囲内にあることが分ります。もっとも、Schroll & Ibrahim (1959) による 93 箇の試料についての半定量的な分光分析の結果によると、第 3 図 c に示すように、Fe, Zn の量は可成り大幅な変化を示していますが、この分析値が信頼出来るものとする、理想式形のずれを示すこれらの試料については、2 価の Cu、或いは Cu 四面体に空位のあることによってその結果を説明することが可能です。

このように従来判明している硫塩鉱物の化学式は一般に化学量論を満足し、硫塩鉱物は正常な原子価化合物として考察をつづけることが出来そうです。

化学組成と構造型の変化

Ag_2S , PbS , MoS_2 等硫化物の中には半導体的性質を示す多くのものが知られていますが、代表的な硫塩鉱物である所の tetrahedrite および bournonite, PbCuSbS_3 について、その電気抵抗の熱変化を調べてみると * 第 4 図に示すように半導体の特長を

第 4 図 硫塩の電気抵抗の温度変化
(上) tetrahedrite (秩父 ゼニガメ沢)
(右) bournonite (倉谷 鉾山)

* 東芝総合研究所高須新一郎博士ならびに小出重直博士の協力による。

示すことが分り、硫塩鉱物は一般に半導体であることが想像されます。所で、半導体結合は共有結合の二次的な型として理解出来ますから、硫塩鉱物は共有結合から成立っている化合物と考えて良さそうです。TS₃の硫塩基が単独に或いはSを共有して種々の群を作るとは始めに述べた通りですが、このことは珪酸塩における[SiO₄]と類似しており、珪酸塩の分類方法が、そのまま硫塩鉱物にも適用出来るような印象を与えます。しかしながら、珪酸塩における金属原子と酸素原子の結合は方向性のないイオン結合で、一つの構造全体は一般に酸素原子と金属原子の単なるパッキングで決り、同じ物理化学的条件における一つの構造型の安定性について、いわゆる半径比が重要な尺度として用いられていますが、硫塩鉱物においては結合の共有性の為に金属原子が用いる結合軌道の方向性が構造全体を決める重要な要素となっています。従って、珪酸塩の分類方法をそのまま適用しても構造の安定性について、本質的な理解を与えるとは考えられません。また、Hellner (1958) によって試みられているSのパッキングに基いた硫化物、硫塩鉱物の分類も同じような意味から妥当というわけにはゆきません。彼の方法は“硫塩基”という単位の使用の特長を無視して、硫化物とともに硫塩鉱物を分類しようという所にそもそもの難点を持っています。

そこで、硫塩鉱物の相互関係を理解するには何らかの新しいパラメーターを導入してこれを分類する必要があることに気が付きます。適当なパラメーターとしては、原子価電子の主量子数が化学結合の方向性と相関性を持ち、主量子数の増大につれて結合の方向性が減少するという傾向がありますから、硫塩鉱物を構成する金属原子の原子価電子の主量子数が一つのパラメーターとして使えそうです。一つの硫塩鉱物には一般に2種以上の金属原子が存在しますから、それらの主量子数の平均値 $\bar{n}(A)$ を次のように定義します。

$$\bar{n}(A) = \sum k_i \cdot n(A) / \sum k_i$$

ここに、 $n(A)$ はA原子の原子価電子の主量子数、 k_i は一つの化学式についてのi原子の数を意味します。 $\bar{n}(A)$ はまた、A原子の大きさの平均値の尺度として考えることも出来ます。更に、もう一つのパラメーターとして

$$\sum n(A_i) / \sum n(T_j)$$

この中で、 $n(T)$ はT原子jの主量子数を意味し、このパラメーターは、一つの硫塩鉱物においてA原子とT原子の占める体積の尺度としての意味を持っています。他に適当なパラメーターがあると思われますが、ただ、第一のパラメーターとして $\bar{n}(A)$ を用いたついでに、便宜上導入した量にすぎません。これらのパラメーターを両軸とする図に硫塩鉱物を記入すると、第5図が得られ、この図は構造の特長に従って4つの区域に分割されることに気が付きます (Takéuchi & Sadanaga, 1969)。

第1の区域はCuを主金属原子とする硫塩鉱物を含み、その構造はCu四面体の骨核、或いはCu四面体とTS₃三角錐との作る骨核によって特長づけられています。こ

第5図 硫塩鉱物の化学組成と構造との関係。各領域における代表的鉱物は次の通り。

Area-I

- 1 binnite $(\text{Cu, Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$
- 2 tetrahedrite $(\text{Cu, Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$
- 3 chalcocite Cu_2S
- 4 emplectite CuBiS_2
- 5 bertholite $\text{Pb}_2\text{Cu}_2\text{Sb}_5\text{S}_{13}$
- 6 seligmannite PbCuAsS_3
- 7 bournonite PbCuSbS_3
- 8 aikinite PbCuBiS_2

Area-II

- 1 polyargyrite $\text{Ag}_{24}\text{Sb}_2\text{S}_{15}$?
- 2 pearceite $(\text{Ag, Cu})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$
- 3 polybasite $(\text{Ag, Cu})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$
- 4 stephanite Ag_5SbS_4
- 5 xanthoconite Ag_3AsS_3
- 6 pyrrargyrite Ag_3SbS_3

Area-III

- 1 lengenbachite $\text{Pb}_{36}\text{Ag}_7\text{Cu}_6\text{As}_{23}\text{S}_{78}$
- 2 gratonite $\text{Pb}_9\text{As}_4\text{S}_{15}$

- 3 geocronite $\text{Pb}_5(\text{Sb, As})_2\text{S}_8$
- 4 beegerite $\text{Pb}_5\text{Bi}_2\text{S}_9$
- 5 marriite PbAgAsS_3
- 6 jordanite $\text{Pb}_{13}\text{As}_7\text{S}_{23}$
- 7 meneghinite $\text{Pb}_{13}\text{CuSb}_7\text{S}_{23}$
- 8 hatchite $\text{TiPbAgAs}_2\text{S}_5$
- 9 freieslebenite PbAgSbS_3
- 10 wallisite $\text{TiPbCuAs}_2\text{S}_5$
- 11 diaphorite $\text{Pb}_2\text{Ag}_3\text{Sb}_3\text{S}_8$
- 12 smithite AgAsS_2
- 13 miargyrite AgSbS_2
- 14 matildite AgBiS_2

Area-IV

- 1 ramdohrite $\text{Pb}_3\text{Ag}_2\text{Sb}_6\text{S}_{13}$
- 2 fizelyite $\text{Pb}_5\text{Ag}_2\text{Sb}_4\text{S}_{18}$
- 3 jamesonite $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$
- 4 andorite $\text{PbAgSb}_3\text{S}_6$
- 5 rezbanyite $\text{Pb}_3\text{Cu}_2\text{Bi}_{10}\text{S}_{19}$
- 6 gladite $\text{PbCuBi}_5\text{S}_9$

$\bar{n}(A)=6$ の軸上にある鉱物の詳細は第8図に説明されている。

の区域の右の方には seligmannite, PbCuAsS_3 , bournonite, PbCuSbS_3 , aikinite, PbCuBiS_3 等一群の鉱物が含まれていますが、これらの構造は何れも Cu 四面体および TS_3 三角錐の作る層構造の入り組んだものが本質的なものであり、Pb 原子はその大きな空隙を占めているに過ぎないものであることが Takeuchi & Haga (1969) によって指摘されています (第 6 図)。一般に、この区域に入る硫塩鉱物の構造は簡単な硫化物の四面体構造と密接な関係を持っており、事実、seligmannite 等の層構造の単位は enargite の層構造から導くことが出来ます。

第 2 の区域は T に比して多量の Ag を含む硫塩鉱物で代表され、それらの中で構造が発表されているものは pyrrargyrite, Ag_3SbS_3 (Harker, 1936, Engel & Nowacki, 1966) と xanthoconite, Ag_3AsS_3 (Engel & Nowacki, 1968) のみですが、これらの構造は Ag 独特の共有結合によって支配されている点に特長があります (338 頁参照)。

第 5 図において、右上部より中央下部に続く第 3 の区域に入る硫塩鉱物はすべて galena, PbS , 型の構造と密接な関係を持っています。matildite, AgBiS_2 , miargyrite, AgSbS_2 , freieslebenite, PbAgSbS_3 , diaphorite, $\text{Pb}_2\text{Ag}_3\text{Sb}_3\text{S}_8$ 等はその典型的な例で、

事実これらの鉱物は高温において A および T 原子が無秩序に分布した PbS 型の構造に転移することが知られています (Geller & Werinick, 1959; Werinick, 1960)。wallisite, $\text{TiPbCuAs}_2\text{S}_5$, は四面体的配位の Cu を含み、これらは AsS_3 と共に鎖状構造を形成していますが、それにもかかわらず構造全体は PbS の構造と関連を持っていることを指摘することが出来ます (Takeuchi, Ohmura and Nowacki, 1968)。この区

第 6 図 seligmannite の構造の c 軸投影

域に含まれる他の鉱物の中で例えば lengenbachite, $\text{Pb}_{36}\text{Ag}_7\text{Cu}_6\text{As}_{23}\text{S}_{78}$, 或いは franc-kenite, $\text{Pb}_5\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_{14}$, 等の回折図は顕著な PbS 型構造のサブセルが存在することを示しており、化学組成の複雑さにもかかわらず、これらの構造が PbS と密接な関係を持っていることが分ります。

最後に第 4 の区域ですが、この中には Pb を主とする硫塩鉱物の大部分が含まれます。これらは比較的 T 原子に富んでいるため、上記 3 つの区域に属する硫塩が、それぞれ一義的な構造上の特長を持つのに反し、これらの構造は構造の中に含まれる Pb と T 原子の数の比によって変化し、夫々の構造は基本的には TS_3 群と Pb-S 多面体の大きさの相異によって支配されるという構造上の特長を持ちます。この意味において、この区域に入る硫塩鉱物は非常に興味あるものということが出来ます。

このような次第で、第5図はある硫塩鉱物について、化学式が判明している限り、その構造の特長を予測するのに役立つと思われます。但し、遷移金属を含んだ僅かの硫塩鉱物については、第5図は適用出来ないようです。例えば samsonite は $\text{MnAg}_2\text{Sb}_2\text{S}_6$ の化学式を持ち、 $\bar{n}(\text{A})=4.8$ 、 $\Sigma n(\text{A})/\Sigma n(\text{T})=2.4$ ですから、第1の区域に入りますが、これが四面体で特長づけられる構造を持つとは考えられません*。

Pb を主とする硫塩鉱物の構造原理

第5図の第4の区域に入る硫塩の構造についての考察を続けたいと思います。TS₃三角錐の大きさはすでに述べた通りですが、ここでは、これに対して Pb-S 多面体について先ず検討してみなければなりません。

第7図 PbS 八面体と TS₃ との稜共有による PbS 八面体の歪。左、T=As、右、T=Sb の場合。

硫化物において最も普通な Pb-S 多面体は八面体で、PbS の Pb-S 距離は 2.965 Å (Swanson & Fuyat, 1953) の値を持ちます。従って正八面体の形を仮定すると、この値から算出される八面体の S-S 稜の長さは 4.19 Å となります。この値はどの TS₃ の S-S 距離よりも大きいので、Pb-S の八面体と TS₃ が稜を共有する時必然的に双方の多面体に歪を与えます。

Pb-S に比べて T-S 結合の方がより強固と考えられますから、その歪は八面体の方がより顕著であり、また TS₃ が最も小さな AsS₃ である場合、その歪は最大となることが期待されます。この際、第7図のように歪を受けた八面体には、大きな空隙が生じ、そこに更に他の硫黄原子が配位する余地が出来て、Pb の配位数の増大が起こります。実際、大部分の As の硫塩鉱物においては、Pb 原子の9配位のものがあることに気が付きますが、これは Pb について知られている最大の配位数です。

AsS₃ に対して SbS₃、BiS₃ が Pb-S 多面体に与える歪みは、当然より小さいことが想像されますが、事実 Sb、Bi の硫塩では Pb 原子の多面体は7配位か8配位で、6配位(八面体)と9配位の中間的な多面体或いは歪んだ八面体となります。一つの

* 最近 Nowacki(1969) は甘酸塩の分類のように、T-S の結合様式によって硫塩鉱物を分類した結果を発表しています。これは $\varphi = p/m$ (一つの化学式にて p は S の数、 m は T の数を表わす) の値について硫塩鉱物を分類したもので、例えば $\varphi=3$ のものは単独の三角錐、或いは $2 < \varphi < 3$ のものは無限の鎖状構造を作ることが指摘されています。しかし、例えば $\varphi=3$ のものには、marrite, nowackiite, proustite, seligmannite, xanthokon 等が列挙され、 φ の値と、結晶構造の特長とは必ずしも一致しないことを端的に表わしています。

第8図 PbS 多面体の形式と化学組成との関係。ここに関係する硫塩鉱物は $\text{Pb}_m\text{T}_n\text{S}_p$ の一般的形式で表わされる化学組成を持つので、夫々の化学式は例外のものを除き $m\ n\ p$ の形で下記に示されている。

Area A

- 1 lillianite†, 3 2 6
- 2 cosalite, $\text{CuPb}_3\text{Bi}_8\text{S}_{20}$
- 3 kobellite†, 2 2 5
- 4 semseyite†, 9 8 21
- 5 boulangerite, 2 2 5
- 6 heteromorphite†, 7 8 19

Area B

- 1 veenite†, 2 2 5
- 2 fizelyite*
- 3 jamesonite*
- 4 andorite*
- 5 plagionite†, 5 8 17
- 6 zinkenite, 6 14 27

* 化学式は第5図に示されている。

- 7 fuloppite†, 3 8 15

- 8 galenobismutite, 1 2 4
- 9 chiviatite†, 3 8 15
- 10 bonchevite†, 1 4 7
- 11 ustrasite†, 1 6 10

Area C

- 1 dufrenoysite, 4 4 10
- 2 rathite-Ia, 7 9 20
- 3 rathite-II, 9 13 28
- 4 rathite-I, 3 5 10
- 5 baumhauerite, 5 9 18
- 6 scleroclase, 2 4 8

Area D

- 1 hutchinsonite, $\text{PbTiAs}_5\text{S}_9$,

† 構造不明のもの。

構造で双方の多面体が存在する場合も勿論ありますが、夫々が構造を占める割合は Pb と T 原子との数の比によって異なります。

以上の関係は、第 5 図に用いたパラメーターを再び使用することによって、系統的に図示することが出来ます。第 8 図がそれで、この図の縦軸は第 5 図のそれと同じですが、横軸には $n(T)$ がとられています。この図は Pb-S 多面体に関して、Pb の硫塩鉱物が主要な 3 つの領域に区別されることを示しています。その一つは図の右上部の部分で、この領域に入る硫塩の構造では Pb の歪んだ八面体と中間的配位の双方が存在します。第二の領域は図の中央の部分で、この中の硫塩の構造は中間配位の Pb のみを含み、第三の領域、それは As の硫塩の領域ですが、ここでは既にのべたように 9 配位の Pb が出現します。この最後の領域の下部に hutchinsonite, $PbTiAs_3S_9$ が他から区別されていますが、これは As の硫塩の中で例外的な存在です。というのは、この鉱物は最も As に富んだ硫塩で、その As の半分は S とともに一つの層構造を作り、構造は他の As の硫塩と非常に異なるため、7 配位の Pb しか存在していません (Takéuchi, Gohse & Nowacki, 1965)。この hutchinsonite を除くと、第 8 図において、右上から左下方に向かってより配位数の大きい Pb が出現する傾向のあることに気がきます。

このような Pb の硫塩における一般的傾向は次のように説明することが出来ます。即ち、既に述べたように、特に Sb および Bi は実際に 3 つの S と結合してはいるけれども、全般的には歪んだ S の八面体を作り、これらは Pb-S の八面体とともに galena 型の構造のブロックを作る傾向を持ちます。若し $\Sigma n(A)/\Sigma n(T)$ の比が大きい、換言すれば T の数に比して A (この場合 Pb) がより多い場合には、ブロックにおける歪は部分的に解消されて、そのまま成長し galena 型の構造を作り得るであろうことが想像されます。しかし、その比が次第に小さくなると、ブロックは歪の増大のために大きさは有限となり、このようなブロックが種々の形式で集まって構造全体を構成するようになり、そのブロック同志の境界に Pb の中間的配位のものが出現します。従って、恐らくこの中間配位の出現は、ブロック同志が結合する際の歪を緩和するのに役立っているものと思われます。このような構造の硫塩が第 8 図の右上部の領域に入るものです。次に、比が更に減少してゆくと、ブロックは T 原子のみで構成されるようになり、Pb はブロックの境界にのみ存在する傾向を持って来ます (第 9 図)。これが第 8 図の中間の領域に来る硫塩に相当します。最後に、 AsS_3 は Pb-S 多面体に比して最も小さく、したがって galena 型の

第 9 図 Cosalite の構造の c 軸投影、斜線の部分は galena 型の構造ブロックを示す。中間型配位の Pb は太い線で示されている。

ブロックは形成されず、Pb-S 八面体は最も歪みが大きくなり 9 配位のものが出現するようになります。

次に、 TS_3 三角錐と Pb-S 多面体の大きさの相違が与える構造の特長を別の面から検討してみようと思います。ここで問題にしている Pb の硫塩では、Pb の多面体

第10図 Pb-S 鎖状構造。(左)、Pb-S 八面体の鎖。(右)、9 配位の Pb 多面体の鎖。

は面或いは稜を共有して鎖状構造を作る傾向を持っていますが、何れの多面体を作る鎖状構造も、それらが変形を受けない場合は、ほぼ $4.19 \text{ \AA}$ の周期を持ちます (第10図)、したがって、殆どの Pb 硫塩は一方方向にはほぼ $4.19 \text{ \AA}$ か又はその整数倍の格子周期を持っています。この共通の周期はしかしながら詳細に検討すると、As, Sb, Bi の各硫塩について夫々特長的な値を持っていることに気付きます。BiS₃ の場合は、そのデイメンションが Pb-S のそれに非常に近いため、第11図のように Pb-S の鎖にそって鎖状構造を形成することが出来ます。しかし、この Bi

の硫塩の場合、Pb-S の鎖の方向の格子周期は $4.10 \text{ \AA}$ の近くで、明らかに理想的な値 $4.19 \text{ \AA}$ より小さな値を取っています。このことは、それに比べてごく僅か小さな Bi-S の鎖状構造が、Pb-S 鎖をその鎖の方向に縮める役目をしているのであろうと思われる。

これに反して As の硫塩では、対応する格子周期は必ず殆ど理想的な値、 $4.19 \text{ \AA}$ の整数倍の値をとり、決して $4.19 \text{ \AA}$ の単一周期は出現しません。このことは、AsS₃

第11図 BiS₃ の鎖状構造。

第12図 AsS₃ 群の結合様式の例。

- a) rathite-I
- b) hutchinsonite

第13図 sulfoarsenites(As), sulfoantimonites(Sb), sulfobismuthites(Bi)の格子周期の比較(本文参照)

ることがありません。このような As-S の有限の群の形成が Pb-S 鎖に与える変形は無視出来るものであることが明らかですから、As の硫塩にて Pb-S 鎖の方向の格子周期は丁度理想値 $4.19 \text{ \AA}$ 近くの値の整数倍であることが理解出来ます。

以上の格子周期の特長は第13図に比較してありますが、この図で明らかのように、Bi と As との中間的な大きさの Sb の硫塩の場合は、問題とする格子周期が一つの値の所に集中することなく、広く幅のある分布をしていることを示しています。これは jamesonite, $\text{FePb}_3\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ (Niizeki & Buerger, 1957a), 又は livingstonite, HgSb_4S_8 (Niizeki & Buerger, 1957b) に見られるように Sb-S の群が BiS_3 とは異った種々の複雑な鎖状構造を形成する事実と関連していると思われます。或いは Sb-S の結合が As-S, Bi-S に比して特に $\Psi(\text{oct})$ の性格を取りうる傾向を持っている点に関係があるかも知れません。

尚、硫塩鉱物の中には集片双晶およびこれに関連した複雑な多形の関係にあるもの(竹内, 1965; Takéuchi, 1970), および長周期構造を示すものが多く知られていますが、これらの現象は結晶化学における本質的に重要な問題でもあり、今後の研究が望まれます。

この研究に対し、種々の御助言をいただいた定永両一教授ならびに桐山良一教授に対し御礼申し上げます。

(附 記)

銀原子の配位

銀の錯塩には直線状の2配位のものがある他、平面状の3配位と想像されているものがある。これらの場合、銀原子は夫々 σp および σp^2 の混成軌道を使っているものと形式的に考えられているが、硫塩の場合 Ag-S 結合はそれ程単純なものではない。といっても全く奇想天外なものではなく、一見複雑そうに見えるものも、よく検討してみると、上に述べた2配位あるいは平面3配位を基本とした、それらの変形と考え

がその小さなダイヤモンドのために Pb-S 鎖に沿って BiS_3 のような無限の鎖状構造を作ることが出来ず、第12図に示すような種々の有限の群を形成します。この場合、Pb-S 鎖の方向の格子周期は As-S 群の配列によって支配されますから、Pb-S 鎖の単一周期は、そのまま格子周期として現われ

でも良いことに気がつく。銅原子のように四面体軌道を使っている明らかな例は見当らない。硫塩における銀原子の配位は大別して次の3種類に分けることが出来る。

第14図 marrite におけるAg原子の配位 (番号は夫々first-, second-, third-neighbour を意味する)

(1) ほぼ平面に近い3配位であるが、その平面と三角錐をなすような位置に第4のSがあり、更に近傍のSを加わえると、銀原子の周囲のSは全体で6箇になり、八面体の歪んだものと考えることが出来る (第14図)

(2) 平面3配位

(3) 2配位

硫塩に見出されている2配位は直線ではなく、たとえば pyrargyrite では $S-Ag-S$ は 161.2° の角をなし、同じ構造型の proustite では

162.7° で、この場合は更に第3のSが $2.89 \text{ \AA}$ の所に存在すると報告されている (Engel & Nowacki, 1966), 何れにしても単純な σp 軌道でないことは明らかである。

このような銀原子の種々な配位の相違は当然のことながら、一つの構造に存在するAgの数と、T(As, Sb, Bi)の数(したがってS)の比に関係してくる。第5図の区域3に入るAgの硫塩は(1)の型の配位で特長づけられるに対し、区域2に入るAg硫塩ではAg:Sが増大するため(1)よりも(2), (3)の配位が重要となる。本文中でAg特有の配位(332頁)と称するのは、このような配位数のより少ないAgの配位を意味しているが、これらに関する知識はまだ十分でなく、この区域に入る他のAg硫塩の構造に関する知識が必要である。Ag-S原子間距離を第1表~第3表に掲げる。

第1表 第5図区域3の銀硫塩におけるAg-S距離 ($\Sigma n(A)/\Sigma(T)$ が $1.0 \sim 1.25$ のもの)。Σは3つの最短結合距離の間の3つの結合角の和を表わす。

	smithite*				miargyrite**		trechmannite***
	AgAsS ₂				AgSbS ₂		AgAsS ₂
最近接原子	2.51	2.52	2.67	2.57	2.58	2.36	2.65
	2.56	2.55	2.67	2.57	2.44	2.46	2.61
	2.68	2.65			2.50		2.60
二次近接原子	2.84	2.90	2.82	2.69	2.72	2.89	2.73
			2.82	2.69			
三次近接原子	3.23	3.32	3.03	3.13	3.50	3.15	3.09
	3.37	3.62	3.03	3.13	3.55	3.53 3.53	3.27
Σ	358.7	353.6			350.4		343.3
配位の種類	(1)	(1)	(3)	(3)?	(1)	(3)	(1)

* Hellner & Burzlaff(1964), ** Knowles(1964), *** Matsumoto & Nowacki(1969)

第2表 第5図区域3の銀硫塩における Ag-S 距離。上の行のカッコ内は $\Sigma n(A)/\Sigma n(T)$ の値を示す。

	hatchite*(2.1) TlPbAgAs ₂ S ₃	marrite**(2.75) PbAgAsS ₃
最近接原子 {	2.48	2.52
	2.52	2.47
	2.54	2.68
二次近接原子	2.93	2.91
三次近接原子 {	—	3.40
	—	3.45
Σ	355.3	357.2
配位の種類	(1)の変形	(1)

* Marumo & Nowacki(1967)

** Wuensch & Nowacki(1967)

第3表 第5図区域2の銀硫塩における Ag-S 距離。上の行のカッコ内は $\Sigma n(A)/\Sigma n(T)$ の値を示す。

	xanthoconite(3.75) Ag ₃ AsS ₃	proustite(3.75) Ag ₃ AsS ₃	pyrargyrite(3.0) Ag ₃ SbS ₃
最近接原子 {	2.49	2.45	2.43
	2.45	2.52	
	2.48	2.60	2.45
二次近接原子 {	2.76	2.89	
	2.96		
配位の種類	(3)?	(2)	(3)

文 献

- 1) Pauline R. H. Alderman & P. G. Owston, Nature, **178**, 1071.
- 2) M. J. Buerger & Theo Hahn(1955), Am. Min. **40** 226.
- 3) D. W. J. Cruickshank(1964), J. Chem. Soc. 5486.
- 4) P. Engel & W. Nowacki(1966), N. Jb. Miner. Mh. **6**, 181.
- 5) P. Engel & W. Nowacki(1968), Acta Cryst. **B24**, 77.
- 6) Clifford Frondel(1946), The System of Mineralogy, Vol. 1, p. 376—p. 378.
- 7) S. Geller & J. H. Wernick (1959), Acta Cryst. **12**, 46.
- 8) S. Greaser(1965), Schweiz. Min. Petr. Mitt., **45**, 597.
- 9) D. Harker(1936), J. Chem. Phys. **4**, 281.
- 10) E. Hellner & H. Burzlaff(1964), Naturwiss. **51**, 35.
- 11) E. Hellner(1958), J. Geol. **66**, 503.
- 12) Y. Iitaka & W. Nowacki(1962), Acta Cryst. **15**, 691.

- 13) C. R. Knowles(1964), *Acta Cryst.* **17**, 847.
- 14) F. Marumo & Nowacki(1966), *Z. Krist.* **122**, 433.
- 15) F. Marumo(1967), *Z. Krist.* **124**, 352.
- 16) F. Marumo & W. Nowacki(1967), *Z. Krist.* **125**, 249.
- 17) T. Matsumoto & W. Nowacki(1969), *Z. Krist.* **129**, 163.
- 18) N. Niizeki & M. J. Buerger(1957a), *Z. Krist.* **109**, 161.
- 19) N. Niizeki & M. J. Buerger(1957b), *Z. Krist.* **109**, 129.
- 20) W. Nowacki(1969), *Schweiz. Min. Petrogr. Mitt.* **49**, 109.
- 21) S. Ščavničar(1967), *Z. Krist.* **114**, 85.
- 22) E. Scholl & Azer Ibrahim(1959), *Tsch. Min. Petr. Mitt.* **VII**, 70.
- 23) H. E. Swanson & R. R. Fuyat(1953), *NBS Circular* 539, **II**, 18.
- 24) Y. Takéuchi, S. Ghose & W. Nowacki(1965), *Z. Krist.* **121**, 321.
- 25) 竹内慶夫(1965), *日本結晶学会誌*, **7**, 110.
- 26) Y. Takéuchi, M. Ohmasa & W. Nowacki(1968), *Z. Krist.* **127**, 349.
- 27) Y. Takéuchi & N. Haga(1969), *Z. Krist.* 印刷中
- 28) Y. Takéuchi & R. Sadanaga(1969), *Z. Krist.* 印刷中
- 29) Y. Takéuchi(1970), 渡辺武男教授還暦記念出版物に発表予定.
- 30) J. H. Wernick(1960), *Am. Min.* **45**, 591.
- 31) B. J. Wuensch & W. Nowacki(1967), *Z. Krist.* **125**, 459.