

## Über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze VI. Zur Kristallstruktur des Meneghinites, $\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$

Von ROBERT EULER<sup>1,2</sup> und ERWIN HELLNER<sup>3</sup>  
Mineralogisches Institut der Universität Marburg

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 18. August 1958)

### Abstract

The unit cell and space group of meneghinite have been newly determined:  $a = 11.363 \text{ \AA}$ ,  $b = 24.057 \text{ \AA}$ ,  $c = 24 \times 4.128_2 \text{ \AA}$ ;  $C_{2v}^7 - Pn2_1m$ . The structure of the subcell  $a, b, c = 4.128_2 \text{ \AA}$  and space group  $D_{2h}^{16} - Pbnm$  contains considerable domains possessing a deformed galena-NaCl structure. The coordination number of the metal atoms at the boundary of the galena domains increases from 6 to 7,

because the formula factor is smaller than 1,  $f_1^0 = \frac{\sum n_{Me}^0}{n_S} = 0.833$ ; this means that some of the octahedral holes in the framework of the S-atoms are vacant. The chemical composition as derived from the structure determination is in accordance with the formula,  $\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$ , proposed by BERRY and MODDLE (1941).

The superposition method of Patterson syntheses was used to determine this structure.

### Auszug

Die Elementarzelle und die Raumgruppe von Meneghinit wurden neu bestimmt:  $a = 11,363 \text{ \AA}$ ,  $b = 24,057 \text{ \AA}$ ,  $c = 24 \times 4,128_2 \text{ \AA}$ ;  $C_{2v}^7 - Pn2_1m$ . Die Struktur der Pseudozelle mit  $a, b, c = 4,128_2 \text{ \AA}$  und der Raumgruppe  $D_{2h}^{16} - Pbnm$  enthält große Bereiche, welche aus einem deformierten Bleiglanzgitter bestehen. An den Rändern dieser PbS-Bereiche steigt die Koordinationszahl der

Metallatome von 6 auf 7, da der Faktor  $f_1^0 = \frac{\sum n_{Me}^0}{n_S} = 0,833$  ist. Dies bedeutet, daß gewisse oktaedrische Lücken im Schwefelgitter unbesetzt sind.

Durch die Strukturbestimmung, welche mit Hilfe der Superpositionsmethode von Patterson-Synthesen durchgeführt wurde, konnte die von BERRY und MODDLE (1941) vorgeschlagene Formel  $\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$  bestätigt werden.

<sup>1</sup> Dissertation Marburg/Lahn (D 4), 1958.

<sup>2</sup> Jetzige Adresse: Mineralogisch-Petrologisches Institut der Universität Münster/Westf.

<sup>3</sup> Jetzige Adresse: Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Kiel.

### 1. Einleitung

Im Rahmen der Untersuchungen über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze wurde die Struktur des Meneghinitis aufgeklärt. PALACHE, RICHMOND und WINCHELL (1938) gaben für Meneghinit die Zelldimensionen  $a = 11,29$ ,  $b = 23,78$ ,  $c = 4,12$  kX und orthorhombische Symmetrie an. BERRY und MODDLE (1941) fanden  $a = 11,36 \pm 0,02$ ,  $b = 24,04 \pm 0,04$ ,  $c = 8,26 \pm 0,03$  kX. Sie begründen die Verdopplung der  $c$ -Translation mit dem Auftreten einer sehr schwachen Zwischenschichtlinie, „too weak to be resolved on a Weissenberg photograph“.

Für die chemische Zusammensetzung des Meneghinitis wurden drei verschiedene Formeln vorgeschlagen. Die erste Formel wurde von BECHI (HINTZE, 1904) aufgestellt und lautet  $4 \text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ . PALACHE, RICHMOND und WINCHELL (1938) diskutierten eine ältere Analyse von VOM RATH (1867) und errechneten daraus  $\text{Pb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{23}$ . Unter Einbeziehung aller vorliegenden Analysen kamen BERRY und MODDLE (1941) zu der Formel  $\text{Cu}_2\text{S} \cdot 26 \text{PbS} \cdot 7 \text{Sb}_2\text{S}_3$  für die von ihnen vorgeschlagene Elementarzelle mit  $c = 2 \times 4,13$  kX.

### 2. Experimenteller Teil und Rechenmethoden

Für die Untersuchungen stand folgendes Material zur Verfügung<sup>4</sup>:

1. Drei Stufen mit vielen langnadeligen Kristallen vom Originalfundpunkt Bottino bei Serravezza in Toskana.
2. Eine Stufe mit nur derbem Material vom Ochsenkopf bei Schwarzenberg in Sachsen.

Die langnadeligen Kristalle konnten optisch auf einem Zweikreisgoniometer justiert werden. Von ihnen wurden Laue-, Dreh- und Schwenkaufnahmen in zylindrischen Kameras ( $\varnothing 57,3$  mm) hergestellt. Die zur Verfügung stehenden Weissenberg-Kameras hatten den gleichen Durchmesser. Dreh-, Schwenk- und Weissenberg-Aufnahmen wurden mit kristallreflektierter monochromatischer  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung hergestellt. Auf die Vorteile der eingesetzten Buerger-Precession-Kamera wird später eingegangen. Pulveraufnahmen wurden mit Guinier-Kameras ( $\varnothing 114,6$  mm) hergestellt. Dafür standen Quarzmonochromatoren zur Verfügung, die eine Einstellung auf reine monochromatische  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung erlauben.

<sup>4</sup> Eine dieser Stufen gehört zur Sammlung des Mineralogischen Instituts der Universität Marburg, die drei anderen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. HARTWIG, Berlin, zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

Die Intensitäten wurden Weissenberg-Aufnahmen entnommen, ihre Messung erfolgte mit einem registrierenden Mikrophotometer (HELLNER und LEINEWEBER, 1956 b), wobei ein zusammen mit der Aufnahme entwickelter Intensitätsstufenkeil als Eichskala diente. Nähere Einzelheiten dieser Intensitätsmessung sind von LEINEWEBER (1956) mitgeteilt worden. Die so erhaltenen integralen Intensitäten wurden mit dem Polarisationsfaktor für vorpolarisierte Strahlung nach HELLNER (1954), der für die erste Schicht nach AZÁROFF (1955) abgeändert wurde, und dem Lorentz-Faktor korrigiert. Außerdem wurde eine Absorptionskorrektur vorgenommen. Der für die Intensitätsmessungen benutzte langprismatische Kristall war angenähert ein Zylinder mit dem Radius 0,1 mm. Der lineare Absorptionskoeffizient ergibt sich nach den Internationalen Tabellen, Bd. 2 (1935) zu  $\mu = 1400 \text{ cm}^{-1}$ . Also ist  $\mu \cdot r = 14,0$ . Der relative Absorptionsfaktor  $A(\theta)$  für zylinderförmige Kristalle wurde BRADLEY (1935) entnommen. Berechnungen der Strukturaktoren wurden teilweise auf der Analog-Rechenmaschine von HELLNER (1957) durchgeführt. Die Patterson- und Fourier-Synthesen, die Verfeinerung der Parameter nach der Methode der kleinsten Quadrate (least squares) und die Atomabstände wurden auf dem IBM-Magnettrommelrechner Type 650 der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Institut für Praktische Mathematik der Technischen Hochschule Darmstadt gerechnet<sup>5</sup>. Folgende Rechenprogramme für die IBM-650-Maschine standen zur Verfügung: „Incor I“ von ZALKIN und JONES (1956), das die Korrekturen der beobachteten Intensitäten durchführt und dessen Ausgabekarten als Eingabekarten für das „Least squares II“-Programm von SENKO und TEMPLETON (1956) verwendet werden. „Least squares II“ führt die Parameterverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (GAUSS) durch. Im „Least squares II“ ist die Berechnung der Strukturaktoren enthalten. Außerdem wurde ein Programm zur Berechnung der Atomabstände (SENKO und TEMPLETON, 1956) und ein Programm für 2-dimensionale Fourier-Synthesen im Anschluß an „Least squares II“ verwendet (BORN, HELLNER und RÖSCH, 1958).

### 3. Zelldimensionen und Raumgruppen

Eigene Schwenk- und Drehaufnahmen um die  $c$ -Achse (Nadelrichtung) zeigen, daß die von BERRY und MODDLE (1941) gefundene schwache Zwischenschichtlinie aus zwei dicht nebeneinanderliegenden

<sup>5</sup> Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. A. WALTHER, möchten wir dafür danken, daß er uns in großzügiger Weise die IBM 650 für diese umfangreichen Rechnungen zur Verfügung stellte.

Schichtlinien besteht. Diese beiden Schichtlinien kann man nur auf überbelichteten Aufnahmen erkennen. Die mit kristallreflektierter monochromatischer Cu-Strahlung hergestellten Schwenk- und Drehaufnahmen erleichterten die Erkennung der Zwischenschichtlinien wesentlich. Außerdem dürfen die Reflexe auf den Aufnahmen nicht in der Drehrichtung gestreckt sein, weil sonst die beiden Zwischenschichtlinien nicht mehr getrennt sind. Eine genügend kurze Reflexform wurde dadurch erreicht, daß der Quarzmonochromator an der Punktfokusseite einer 4-Fenster-Röntgenröhre justiert wurde. Zur weiteren Aufklärung dieser Überstruktur wurden Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen der Zonen [100] und [010] hergestellt. Die Präzessionsaufnahmen ergaben, daß noch weitere Zwischenschichtlinien auftreten. Eine Indizierung der auftretenden Reflexe ist möglich, wenn man die durch die starken Schichtlinien gegebene  $c$ -Translation von  $4,13 \text{ \AA}$  mit 24 multipliziert. Die  $c$ -Gitterkonstante beträgt also  $24 \times 4,13 = 99,1 \text{ \AA}$ .

Folgende Schichtlinien wurden auf Schwenk- und Drehaufnahmen um die  $c$ -Richtung gefunden:

$hkl$  mit  $l = 0 \text{ mod. } 24$  mit starker Intensität,  
 mit  $l = 2 \text{ mod. } 24$  kaum zu erkennen,  
 mit  $l = 11$  und  $13 \text{ mod. } 24$  sehr schwach,  
 mit  $l = 22 \text{ mod. } 24$  kaum zu erkennen.

Auf den Präzessions-Aufnahmen der nullten Schichten der Zonen [100] und [010] wurden folgende Reflexe gefunden: Zone [100]: 020, 040, 060, 080, 0.10.0; 0.5.11; 0.5.13, 0.7.13, 0.9.13; 0.2.24, 0.4.24, 0.6.24, 0.8.24; 0.5.35.

Zone [010]: 200, 400; 302, 502; 1.0.11, 3.0.11; 2.0.13, 4.0.13; 1.0.24, 3.0.24; 1.0.37.

Auf der nullten Schicht der Weissenberg-Aufnahmen der Zone [010] sind folgende  $00l$ -Reflexe vorhanden: 0.0.48, 0.0.96. Hieraus und aus den Weissenberg-Aufnahmen der starken Schichtlinien ergeben sich folgende Auslöschungsgesetze für die wahre Zelle:

$hkl$ : keine Auslöschungen  
 $0kl$ : nur mit  $k + l = 2n$  vorhanden  
 $h00$ : nur mit  $h = 2n$  vorhanden.

Daraus ergibt sich für die wahre Zelle des Meneghinites die Raumgruppe  $D_{2h}^{13} - Pnmm$  oder  $C_{2v}^7 - Pn2_1m$ . Weiter unten wird nach einer Betrachtung der Struktur gezeigt, daß die wahre Zelle nur die Raumgruppe  $C_{2v}^7 - Pn2_1m$  haben kann.

Für die Pseudozelle geben BERRY und MODDLE (1941) die Raumgruppe  $D_{2h}^{16}-Pbnm$  bei Annahme der Holoedrie an. Die Auslöschungen dieser Raumgruppe wurden bestätigt. Die große Zelle und die Pseudozelle gehören also verschiedenen Raumgruppen an.

In der wahren Zelle ist eine  $n$ -Gleitspiegelebene senkrecht zur  $a$ -Richtung vorhanden, während in der Pseudozelle eine  $n$ -Ebene senkrecht zur  $b$ -Richtung liegt. Alle im Laufe dieser Untersuchung geröntgten Einkristalle von Meneghinit (Bottino, Toskana) zeigen die erwähnten Zwischenschichtlinien. Das vorliegende Material vom Ochsenkopf bei Schwarzenberg in Sachsen ist nicht für Einkristallaufnahmen geeignet, auch kleinste Splitterchen sind polykristallin. Deshalb war es nicht möglich, die „wahre Zelle“ auch für das Vorkommen vom Ochsenkopf nachzuweisen.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten des Meneghinit von Bottino wurde in einer mit Quarz geeichten Guinier-Kamera mit  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$ ) durchgeführt. Einseitig beschichteter Röntgenfilm wurde verwendet. Die auftretenden Linien waren bis  $2\theta \approx 56^\circ$  eindeutig zu indizieren. Sie gehören alle der Pseudozelle an. Die Bestimmung ergab:

$$\begin{aligned} \text{Pseudozelle: } a &= 11,363 \pm 0,003 \text{ \AA}, \quad b = 24,057 \pm 0,006 \text{ \AA}, \\ c &= 4,128_2 \pm 0,001 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Für die wahre Zelle ergibt sich:

$$\begin{aligned} a &= 11,363 \pm 0,003 \text{ \AA}, \quad b = 24,057 \pm 0,006 \text{ \AA}, \\ c &= 99,08 \pm 0,02 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

#### 4. Zur Morphologie des Meneghinit

BERRY und MODDLE (1941) behandeln eingehend das Problem der aus früheren goniometrischen Messungen (KRENNER, 1883; MIERS, 1884) am Meneghinit bekannten und von PALACHE (1938) bestätigten hochindizierten Flächen (z. B. 0.24.13, 0.24.11, 24.48.11, 24.72.13 usw. in der Aufstellung von PALACHE, die der Pseudozelle entspricht). BERRY und MODDLE versuchten die Indizierung mit  $c = 8,26$  (Tab. 1, Spalte 2). In Tab. 1, Spalte 1 wird die Indizierung der am Meneghinit von PALACHE vermessenen Flächen für die Zelle mit  $c = 4,13 \text{ \AA}$  angegeben. Um einfache Indizes zu erhalten, schlugen BERRY und MODDLE folgende Überzellen vor:

1.  $a_1 = 13 a, b_1 = 13 b, c_1 = 24 c$ ;
2.  $a_2 = 11 a, b_2 = 11 b, c_2 = 24 c$  ( $a = 11,4; b = 24,0; c = 4,13 \text{ \AA}$ ).

Tabelle 1. *Indizierung der am Meneghinit beobachteten Flächen*

Fläche	PALACHE $c = 4,12 \text{ kX}$	BERRY and MODDLE $c = 8,26 \text{ kX}$	EULER $c = 99,08 \text{ \AA}$
c	0 0 1	0 0 1	0 0 1
b	0 1 0	0 1 0	0 1 0
a	1 0 0	1 0 0	1 0 0
e	1 6 0	1 6 0	1 6 0
R	1 4 0	1 4 0	1 4 0
S	1 3 0	1 3 0	1 3 0
l	3 8 0	3 8 0	3 8 0
f	5.12. 0	5.12. 0	5.12. 0
T	1 2 0	1 2 0	1 2 0
g	3 4 0	3 4 0	3 4 0
i	7 8 0	7 8 0	7 8 0
m	1 1 0	1 1 0	1 1 0
h	5 2 0	5 2 0	5 2 0
k	3 1 0	3 1 0	3 1 0
y	0 3 2	0 3 4	0. 1.16
d	0 2 1	0 1 1	0. 1.12
o	0 8 3	0 4 3	0 1 9
v	0 4 1	0 2 1	0 1 6
n	1 0 1	1 0 2	1. 0.24
W	4 0 3	2 0 3	1. 0.18
V	2 0 1	1 0 1	1. 0.12
u	1 1 1	1 1 2	1. 1.24
$\beta$	2 2 1	1 1 1	1. 1.12
t	1 2 1	1 2 2	1. 2.24
s	1 3 1	1 3 2	1. 3.24
r	1 4 1	1 4 2	1. 4.24
$\mu$	2 1 1	2 1 2	2. 1.24
p	2 4 1	1 2 1	1. 2.12
$\delta$	0.24.13	0.12.13	0. 1.13
$\varphi$	0.24.11	0.12.11	0. 1.11
q	24. 0.11	12. 0.11	1. 0.11
$\lambda$	24.24.13	12.12.13	1. 1.13
$\sigma$	24.24.11	12.12.11	1. 1.11
$\varrho$	24.48.11	12.24.11	1. 2.11
$\psi$	24.48.13	12.24.13	1. 2.13
X	24.72.13	12.36.13	1. 3.13
$\pi$	24.96.13	12.48.13	1. 4.13
$\omega$	7.21. 1	7.21. 2	7.21.24

Daran ist interessant, daß sie für die  $c$ -Gitterkonstanten in beiden Überzellen  $24 \times c$  ansetzten. Die hier neu gefundene Überzelle gestattet die Indizierung, wie sie in Spalte 3 der Tab. 1 wiedergegeben ist. Die

$h$ - und  $k$ -Indizes der nicht der Zone [001] angehörenden Flächen werden dadurch erheblich vereinfacht.

## 5. Strukturbestimmung

### a) Raumgruppendifkussion der Pseudozelle

Wenn man Dreh- oder Schwenkaufnahmen um [001] bezüglich der starken Schichtlinien normal belichtet, ist kein Reflex der Zwischenschichtlinien zu erkennen. Deshalb erschien es gerechtfertigt, eine Strukturbestimmung des Meneghinitis mit der Pseudozelle zu versuchen. Alle Indizes und Parameter beziehen sich im folgenden auf diese Pseudozelle.

Auf Drehaufnahmen um [001] mit  $\text{MoK}\alpha_{\text{mon}}$ -Strahlung sind die nullte, 2., usw. und die 1., 3., usw. Schichtlinien bezüglich der auftretenden Reflexe und der Intensitätsabfolge annähernd gleich, wenn man die  $\theta$ -Abhängigkeit der Atomformfaktoren und die unterschiedlichen Polarisations- und Lorentz-Faktoren berücksichtigt. HOFMANN (1933 a) wies darauf hin, daß dann in  $D_{2h}^{16}-Pbnm$  die  $z$ -Parameter zu  $1/4$  und  $3/4$  festgelegt sind. Der Grund dafür ist aus den Strukturformeln für  $Pbnm$  abzuleiten, wie sie den International Tables (1952) entnommen werden können. Für eine Strukturbestimmung in  $Pbnm$  war also die Verteilung der Atome auf Gitterkomplexe mit  $xy\frac{1}{4}$ ,  $\bar{Q}$  zu diskutieren. Andererseits folgt aus diesen Überlegungen auch, daß man näherungsweise alle  $(hkl)$ -Intensitäten, mit Ausnahme der  $00l$ , aus Messungen von  $hk0$  und  $hk1$  erhält.

### b) Superpositionsmethode von Patterson-Synthesen in der Raumgruppe $Pbnm$ , speziell für die Punktlage 4 (c); allgemein

Mit den relativen  $F^2$ -Werten wurden Patterson-Schnitte in  $w = 0$  und in  $w = 1/2$  berechnet. Die allgemeine Form einer Patterson-Synthese im rhombischen Kristallsystem lautet:

$$P(uvw) \sim \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl)^2 \cdot \cos 2\pi hu \cdot \cos 2\pi kv \cdot \cos 2\pi lw .$$

Da im Fall der Punktlage 4 (c) nur Parameter mit  $z = 1/4$  und  $z = 3/4$  vorliegen, genügt es, die Patterson-Schnitte in  $w = 0$  und  $w = 1/2$  zu berechnen. Der Schnitt in  $w = 0$  enthält alle Abstände zwischen Atomen in gleicher Höhe, der Schnitt in  $w = 1/2$  solche mit einer  $z$ -Komponente  $1/2$ . Da in  $Pbnm$  parallel [001]  $2_1$ -Schraubenachsen

liegen, ist der Schnitt in  $w = 1/2$  zugleich Harker-Schnitt (HARKER, 1936). Die Formel für Patterson-Schnitte in  $w = 0$  lautet:

$$P(uv0) \sim \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl)^2 \cdot \cos 2\pi hu \cdot \cos 2\pi kv .$$

Für  $w = 1/2$  gilt:

$$P(uv\frac{1}{2}) \sim \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl)^2 \cdot \cos 2\pi hu \cdot \cos 2\pi kv \cdot (-1)^l .$$

Oben wurde dargelegt, daß durch Messung der  $hk0$  und  $hk1$  alle  $hkl$  bekannt sind. Dadurch lassen sich die Berechnungen der Schnitte stark vereinfachen:

Die  $F(hk0)^2$  stehen für alle  $F(hkl)^2$  mit  $l = 2n$ ,  
die  $F(hk1)^2$  stehen für alle  $F(hkl)^2$  mit  $l = 2n + 1$ .

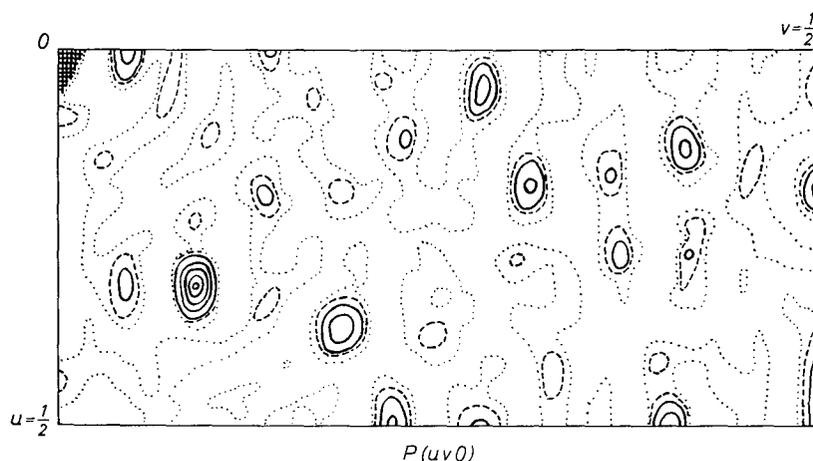


Abb. 1 a. Patterson-Schnitt  $P(uv0)$ . Punktierete Höhenschichtlinien bedeuten Höhe 0, gestrichelte Höhenschichtlinien bedeuten Höhe 500, ausgezogene Höhenschichtlinien bedeuten Höhendifferenz 1000 in einem relativen Maßstab. Das Maximum in Null ist durch Kreuzgitter dargestellt. Das gilt auch für alle folgenden Abbildungen von Patterson- und Fourier-Synthesen

Somit lauten die Formeln:

$$\begin{aligned} P(uv0) &\sim \sum_h \sum_k F(hk0)^2 \cos 2\pi hu \cdot \cos 2\pi kv \\ &\quad + \sum_h \sum_k F(hk1)^2 \cos 2\pi hu \cdot \cos 2\pi kv , \\ P(uv\frac{1}{2}) &\sim \sum_h \sum_k F(hk0)^2 \cos 2\pi hu \cdot \cos 2\pi kv \\ &\quad - \sum_h \sum_k F(hk1)^2 \cos 2\pi hu \cdot \cos 2\pi kv . \end{aligned}$$

Die Rechnung reduziert sich also auf die Berechnung von zwei-dimensionalen Synthesen, die addiert bzw. subtrahiert werden. Die eine dieser beiden Synthesen ist gleichzeitig die Patterson-Projektion

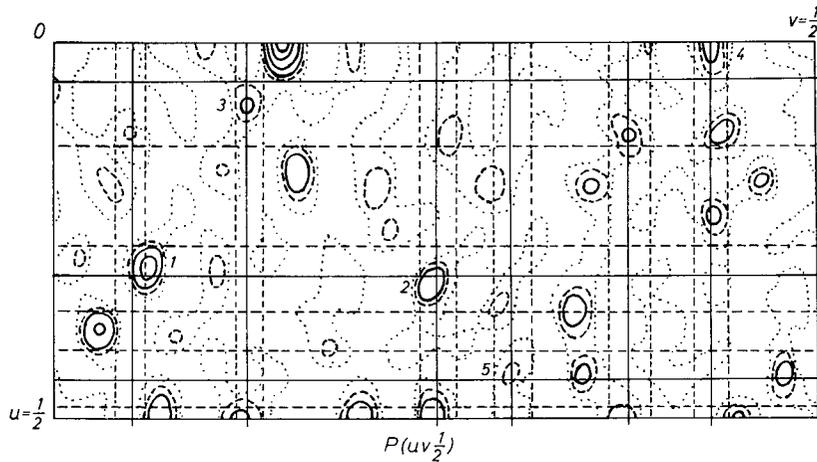


Abb. 1b. Patterson-Schnitt  $P(uv \frac{1}{2})$ . Die geometrischen Orte für mögliche  $2r_i$ -Maxima sind durch ausgezogene Geraden dargestellt, gestrichelte Geraden geben die Variationsbreite der geometrischen Orte an

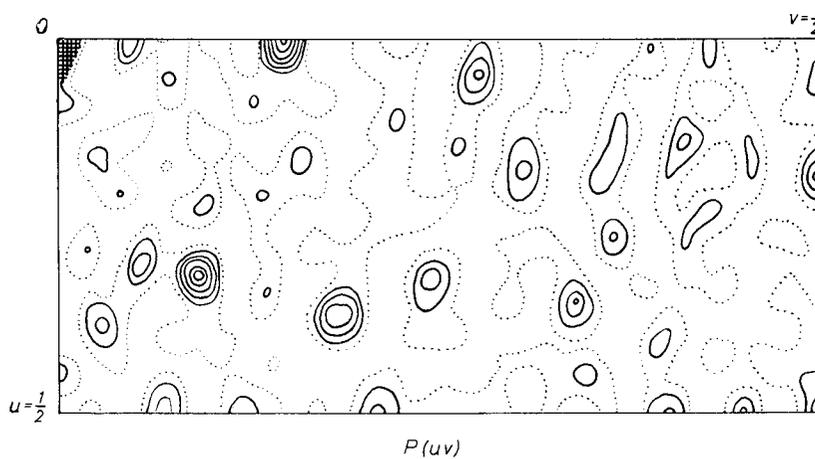


Abb. 1c. Patterson-Projektion  $P(uv)$

$P(uv)$ . Die beiden Schnitte  $P(uv0)$  und  $P(uv \frac{1}{2})$  und die Projektion  $P(uv)$  sind in Abb. 1 wiedergegeben.

Die „Entzifferung“ der Patterson-Synthesen geschah mit Hilfe der Superpositionsmethoden. Wie HELLNER (1956) zeigte, genügt bei

Überschiebung auf einen  $2r_i$ -Vektor theoretisch eine Superposition, um das Bild der Struktur zu erhalten. Das gilt auch im dreidimensionalen Fall. Ein  $2r_i$ -Vektor ist definiert als Vektor zwischen gleichen Atomen, die durch ein Symmetriezentrum ineinander überführt werden. Für die Entzifferung eines Patterson-Diagrammes ist also bei Vorliegen einer zentrosymmetrischen Raumgruppe die erste Aufgabe,  $2r_i$ -Maxima aufzusuchen.

c) Superpositionsmethode  
für eine 4(c)-Punktlage in  $Pbnm$

In Abb. 2a ist die Punktlage 4(c) mit  $(x, y, \frac{1}{4})$ ,  $(\bar{x}, \bar{y}, \frac{3}{4})$ ,  $(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4})$  wiedergegeben. In Tab. 2a ist das Vektorschema des Patterson-Schnitts  $P(w0)$  für diese Punktlage dargestellt. Tab. 2b zeigt das Vektorschema des Patterson-Schnitts  $P(w\frac{1}{2})$ . Die Vektoren sind folgendermaßen definiert:

$$\begin{aligned} r_1 &= (0, 0, 0) + (x, y, \frac{1}{4}) \\ \bar{r}_1 &= (0, 0, 0) + (\bar{x}, \bar{y}, \frac{3}{4}) \\ r_2 &= (0, 0, 0) + (\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4}) \\ \bar{r}_2 &= (0, 0, 0) + (\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}) \end{aligned}$$

Die beiden Schnitte sind in Abb. 2b und 2c wiedergegeben.

Tabelle 2a. Vektorschema  $P(w0)$

	$r_1$	$r_2$	$\bar{r}_2$	$\bar{r}_1$
$r_1$	1 $\bar{1}$	1 $\bar{2}$		
$r_2$	2 $\bar{1}$	2 $\bar{2}$		
$\bar{r}_2$			22	2 $\bar{1}$
$\bar{r}_1$			1 $\bar{2}$	1 $\bar{1}$

Nullpunktsvektoren

Tabelle 2b. Vektorschema  $P(w\frac{1}{2})$

	$r_1$	$r_2$	$\bar{r}_2$	$\bar{r}_1$
$r_1$			12	11
$r_2$			22	21
$\bar{r}_2$	2 $\bar{1}$	2 $\bar{2}$		
$\bar{r}_1$	1 $\bar{1}$	1 $\bar{2}$		

2  $r_i$ -Vektoren

1 $\bar{1}$  bedeutet  $r_1 - r_1$ , 12 bedeutet  $r_1 - \bar{r}_2 = r_1 + r_2$  usw.

Aus den Vektorschemata erkennt man, daß die auf der Hauptdiagonale liegenden Vektoren, welche im Nullpunkt zusammenfallen (Nullpunktsvektoren), deshalb das Gewicht 4 haben. Die  $2r_i$ -Vektoren treten im Schnitt  $w = \frac{1}{2}$  mit dem Gewicht 1, alle anderen Vektoren (spiegelbildlich zur Nebendiagonalen) mit dem Gewicht 2 auf. Diese Vektoren liegen im Schnitt  $w = 0$  in  $v = 1/2$  und im Schnitt  $w = 1/2$

in  $u = 1/2$ . Ihre Koordinaten lauten:

$$u = \frac{1}{2} - 2x; v = \frac{1}{2}; w = 0$$

$$u = \frac{1}{2}; v = \frac{1}{2} - 2y; w = \frac{1}{2}.$$

Aus den Koordinaten dieser Vektoren erhält man die Koordinaten  $(2x, 2y, \frac{1}{2})$  der  $2r_i$ -Vektoren, die man in einer Patterson-Synthese aufsuchen muß, um mit *einer* Superposition die Parameter der Struk-

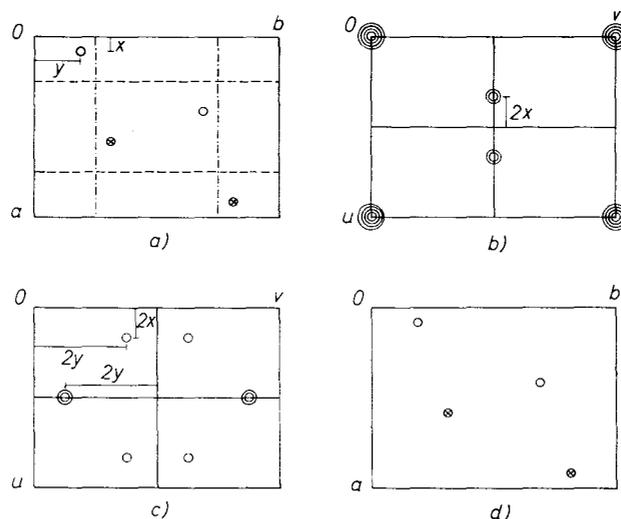


Abb. 2a) Punktlage 4(c) der Raumgruppe  $Pbnm$ . Offene Kreise bedeuten  $z = 1/4$ , Kreise mit Kreuz bedeuten  $z = 3/4$   
 2b) Theoretischer Patterson-Schnitt  $P(uv0)$  für diese Punktlage. Die Anzahl der Kreise gibt das Gewicht der Maxima an  
 2c) Theoretischer Patterson-Schnitt  $P(uv\frac{1}{2})$   
 2d) Ergebnis der dreidimensionalen Superposition auf den  $2r_i$ -Vektor  $(2x, 2y, \frac{1}{2})$

tur zu erhalten. Die Superposition auf den  $2r_i$ -Vektor  $(2x, 2y, \frac{1}{2})$  der angenommenen Struktur ist in Abb. 2d durchgeführt. Man erhält damit die Ausgangsstruktur (Abb. 2a) <sup>6</sup>.

d) Superpositionsmethode am Beispiel des Meneghinit

Aus Abb. 1 ersieht man, daß in  $P(uv0)$  Maxima in  $v = 1/2$ , und in  $P(uv\frac{1}{2})$  solche in  $u = 1/2$  auftreten. Ihre  $u$ - bzw.  $v$ -Koordinaten geben nach  $u = \frac{1}{2} - 2x$  und  $v = \frac{1}{2} - 2y$  geometrische Orte für  $2r_i$ -Vektoren. Diese geometrischen Orte sind im Schnitt  $P(uv\frac{1}{2})$ , in dem die  $2r_i$ -

<sup>6</sup> Bei der Strukturbestimmung von Jamesonit führten NIIZEKI und BUEGER (1957) die Suche nach „rotation peaks“ analog durch.

Vektoren liegen müssen, eingezeichnet (Abb. 1 b). Fünf Maxima (1 bis 5) liegen auf den Schnittpunkten der geometrischen Orte bzw. liegen ihnen am nächsten. Deshalb wurden auf diese fünf Maxima dreidimensionale Superpositionen durchgeführt. Abb. 3 zeigt als Beispiel eine schematische Superposition auf das Maximum 1. Die fünf Superpositionen haben in der ganzen Zelle 20 resultierende Maxima gemeinsam, die allen Symmetrieelementen der Raumgruppe  $Pbnm$  gehorchen. Sie ergeben fünf unabhängige Punktlagen. Die bei allen Superpositionen gefundenen Maxima entsprechen den Metallpunktlagen der Struktur.

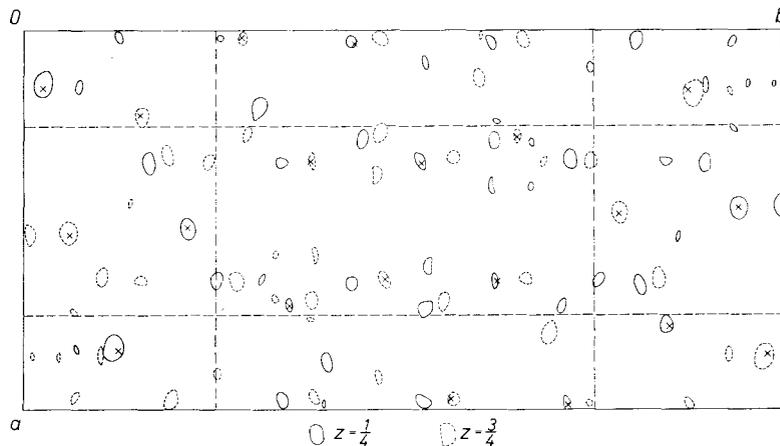


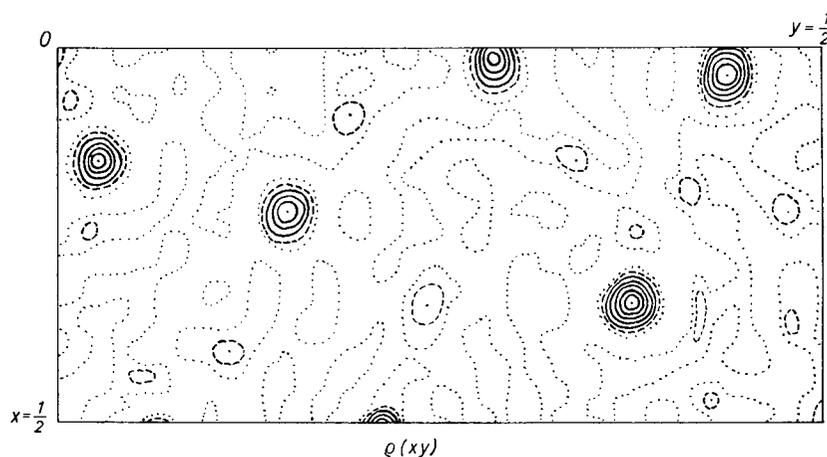
Abb. 3. Ergebnis der dreidimensionalen Superposition der Patterson-Schnitte auf Maximum 1 der Abb. 1 b. Die eingezeichneten Kreuze stellen die endgültigen Lagen der Metalle in der Struktur dar. Nur die mit Kreuz versehenen Maxima der Superposition gehorchen den eingezeichneten Symmetrieelementen der Raumgruppe  $Pbnm$

In  $Pbnm$  gibt es keine Punktlagen mit einer geringeren Zähligkeit als 4. Also kann das Cu der Formel von BERRY und MODDLE ( $\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$  mit  $Z = 1$ ) für die Pseudozelle nur statistisch verteilt sein. Es erschien deshalb sehr unwahrscheinlich, das Cu in einer Fourier-Synthese „aufzufinden“. Betrachtet man die angegebene Formel, so kann man in der Pseudozelle 20 ( $\text{Pb} + \text{Sb}$ )-Atome auf fünf 4(c)-Punktlagen statistisch verteilen.

Für die Schwefelatome ergibt die Formel von BERRY und MODDLE eine Besetzung von sechs 4-zähligen Punktlagen. Deshalb wurde als „Strukturformel“  $3\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$  mit  $Z = 4$  als Ausgang für weitere Diskussionen angenommen. Man hat dann 12 Blei-, 9 Antimon- und 24 Schwefel-Atome in der Zelle.

## e) Verfeinerung der Parameter über Fourier-Synthesen

Die aus den Superpositionen erhaltenen fünf Metallpunktlagen wurden zunächst statistisch mit Pb und Sb besetzt. Mit den Vorzeichen der damit berechneten Strukturfaktoren und den gemessenen  $F(hk0)$  wurde dann eine Fourier-Projektion  $\varrho(xy)$  berechnet. Nur bei den aus der Superposition erhaltenen  $xy$ -Koordinaten enthielt diese Projektion große Maxima, allerdings mit unterschiedlicher Höhe. Obwohl die Zusammensetzung  $3 \text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$  nur eine erste Annäherung an die

Abb. 4a. Letzte Fourier-Projektion  $\varrho(xy)$ 

wirkliche Formel darstellt, wurden dann drei Punktlagen mit Pb und zwei mit Sb entsprechend der Höhe der Fourier-Maxima besetzt. Im Laufe der weiteren Parameterverfeinerung über Fourier-Projektionen  $\varrho(xy)$  wurden Pb und Sb in je einer Punktlage vertauscht, da die Höhe der Maxima dem einen oder anderen Atom nicht eindeutig zugeordnet werden konnte. Bei dieser weiteren Verfeinerung erschienen weitere sechs Maxima mit geringer Höhe, die als Schwefel angesehen wurden. Die Verfeinerung wurde in dieser Art fortgesetzt, bis alle Vorzeichen der  $F$ -Werte gleich blieben. Die letzte Fourier-Projektion ist in Abb. 4a dargestellt. In Tab. 3 sind die Parameter aus den Superpositionen und aus der letzten Fourier-Projektion angegeben.

## f) Verfeinerung der Parameter nach der Methode der kleinsten Quadrate (GAUSS)

Mit den Werten der Tab. 3 wurde eine weitere Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Benutzung aller gemessenen

Tabelle 3.

Parameter aus den Superpositionen und Parameter aus der 6. Fourier-Projektion  $\varrho(xy)$

Punkt- lage	Superposition			Atom	$\varrho(xy)$		
	$x$	$y$	$z$		$x$	$y$	$z$
1	0,160	0,030	0,250	Pb	0,152	0,026	0,250
2	0,340	0,380	0,750	Pb	0,342	0,376	0,750
3	0,030	0,440	0,250	Pb	0,038	0,438	0,250
4	0,020	0,290	0,750	Sb	0,016	0,286	0,750
5	0,220	0,150	0,750	Sb	0,220	0,150	0,750
6				S	0,472	0,428	0,250
7				S	0,406	0,112	0,250
8				S	0,090	0,192	0,250
9				S	0,344	0,242	0,750
10				S	0,150	0,340	0,250
11				S	0,220	0,478	0,750

$F(hk0)$  und  $F(hk1)$  durchgeführt. Das zur Verfügung stehende Rechenprogramm von SENKO und TEMPLETON (1956) arbeitet mit unabhängigen isotropen Temperaturfaktoren für jede unabhängige Punktlage. Nach einigen Iterationen ergab sich ein Faktor  $R_1 = \frac{\sum |F_{\text{ber.}}|}{\sum |F_{\text{beob.}}|}$  von 0,34. Tab. 4 gibt die Parameter und Temperaturfaktoren für alle Atome nach der sechsten Iteration.

Tabelle 4. Parameter und Temperaturfaktoren nach der 6. Iteration des „Least squares II“-Programms

Punkt- lage	Atom	$x$	$y$	$z$	$B_n$
1	Pb	0,150	0,026	0,250	1,58
2	Pb	0,342	0,374	0,750	0,71
3	Pb	0,037	0,436	0,250	1,36
4	Sb	0,015	0,284	0,750	-0,08
5	Sb	0,220	0,151	0,750	0,25
6	S	0,472	0,437	0,250	0,99
7	S	0,405	0,109	0,250	0,59
8	S	0,093	0,184	0,250	0,60
9	S	0,337	0,237	0,750	0,24
10	S	0,156	0,349	0,250	0,72
11	S	0,216	0,480	0,750	0,76

Es fällt sofort der negative Temperaturfaktor des einen Antimon auf; hinzu kommt, daß sich die Temperaturfaktoren für die mit Blei besetzten Punktlagen ziemlich unterscheiden. Außerdem ist der  $R_1$ -Faktor noch relativ hoch.

Der Atomformfaktor  $f_n$  ist bei Berücksichtigung des Temperaturfaktors mit dem Ausdruck  $e^{-\frac{B \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2}}$  zu multiplizieren. Der im „least squares II“ gebrauchte Temperaturfaktor  $B_n$  entspricht im obigen Ausdruck  $\frac{B}{\lambda^2}$ , es gilt also:  $B_n = \frac{B}{\lambda^2}$ . Wird  $B_n$  negativ, so wird der Atomformfaktor für alle  $\theta > 0$  mit einem Wert  $> 1$  multipliziert. Bei Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate bedeutet ein negativer Temperaturfaktor also, daß man eine bessere Angleichung der beobachteten und berechneten  $F$ -Werte erhält, wenn man an der Stelle  $x_n y_n z_n$  ein größeres  $f_n$  einsetzt, d. h. wenn man ein schwereres Atom an diese Stelle bringt. Die analoge Überlegung gilt auch für große positive Temperaturfaktoren. Man kann sich also die berechneten Temperaturfaktoren in solchen Fällen zunutze machen, wo eine statistische Besetzung der Punktlagen sinnvoll ist und die Temperaturfaktoren erheblich voneinander abweichen. Im Falle des Meneghinitis schien eine statistische Besetzung einiger Metallpunktlagen in der Pseudozelle sogar wünschenswert, weil es unwahrscheinlich erscheint, daß in der wahren Zelle mit  $c = 24 \times 4,128 \text{ \AA}$  nur jeweils Sb- bzw. Pb-Atome immer übereinanderliegen. Nach diesen Überlegungen wurde die Strukturformel  $3 \text{ PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$  verlassen und entsprechend dem Verhältnis  $\text{Pb} : \text{Sb} = 13 : 7$  (Formel von BERRY und MODDLE) die Punktlage Nr. 4 in Tab. 4 (015, 284, 750) mit  $1/4$  Pb und  $3/4$  Sb besetzt, während die übrigen Punktlagen unverändert blieben. Damit war also das Gesamtverhältnis  $\text{Pb} : \text{Sb} = 3,25 : 1,75 = 13 : 7$ . Weitere Iterationen wurden dann bis zur Konvergenz der  $R$ -Faktoren ( $R_1 = 0,29$ ) gerechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 wiedergegeben.

Tabelle 5. Parameter und Temperaturfaktoren nach der 13. Iteration des „Least squares II“-Programms

Punkt- lage	Atom	$x$	$y$	$z$	$B_n$
1	Pb	0,150	0,026	0,250	1,87
2	Pb	0,342	0,374	0,750	0,84
3	Pb	0,036	0,436	0,250	1,59
4	$\frac{1}{4}$ Pb + $\frac{3}{4}$ Sb	0,016	0,284	0,750	0,35
5	Sb	0,221	0,151	0,750	0,36
6	S	0,474	0,437	0,250	0,80
7	S	0,406	0,109	0,250	0,72
8	S	0,091	0,184	0,250	0,71
9	S	0,336	0,237	0,750	0,42
10	S	0,158	0,349	0,250	0,85
11	S	0,217	0,480	0,750	0,80

Der  $R_1$ -Faktor ist also gegenüber der Besetzung in Tab. 4 kleiner geworden, die Parameter haben sich praktisch nicht verändert; der Temperaturfaktor der Punktlage 4 ist jetzt positiv. Eine recht große

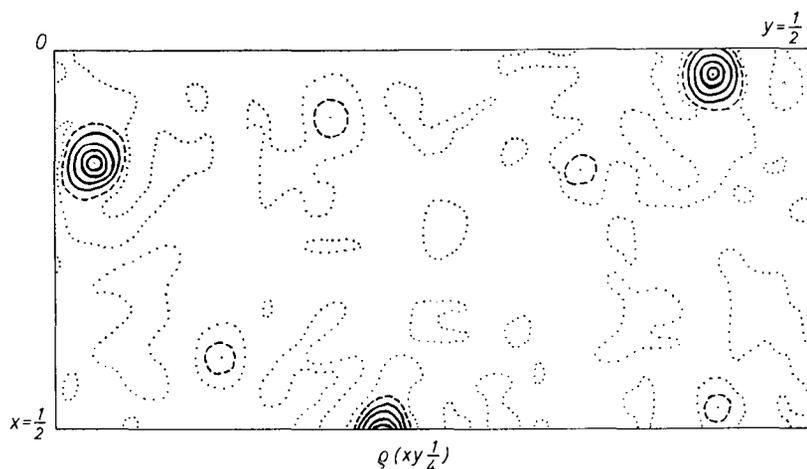


Abb. 4b. FOURIER-Schnitt  $q(xy \frac{1}{4})$

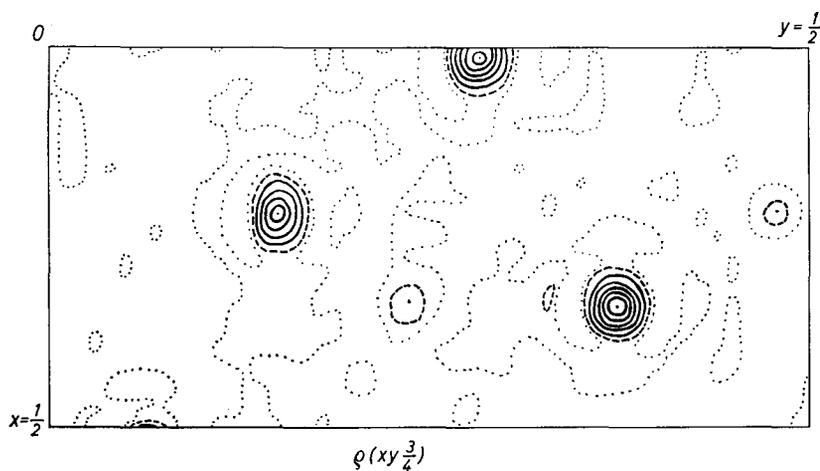


Abb. 4c. FOURIER-Schnitt  $q(xy \frac{3}{4})$

Differenz der Temperaturfaktoren der Punktlagen 1 bis 3 bleibt bestehen. Zur weiteren Klärung wurden jetzt Fourier-Schnitte  $q(xy \frac{1}{4})$  und  $q(xy \frac{3}{4})$  mit den Vorzeichen der Strukturfaktoren der letzten Iteration berechnet (Abb. 4b und 4c). Nach Überlegungen, die analog denen für die Berechnung der Patterson-Schnitte verlaufen,

erhält man für die Berechnung der Fourier-Schnitte im vorliegenden Falle eine Vereinfachung, welche die dreidimensionale Berechnung auf die Berechnung von vier zweidimensionalen Fourier-Synthesen und deren verschiedene Summation reduziert:

$$\begin{aligned}
 \varrho(xy\frac{1}{4}) &\sim \left( \sum_h \sum_k F(hk0) \cdot \cos 2\pi hx \cdot \cos 2\pi ky \right. \\
 &\quad \left. - \sum_h \sum_k F(hk0) \sin 2\pi hx \cdot \sin 2\pi ky \right) \\
 &\quad - \left( \sum_h \sum_k F(hk1) \cos 2\pi hx \cdot \sin 2\pi ky \right. \\
 &\quad \left. + \sum_h \sum_k F(hk1) \sin 2\pi hx \cdot \cos 2\pi ky \right) \\
 \varrho(xy\frac{3}{4}) &\sim \left( \sum_h \sum_k F(hk0) \cos 2\pi hx \cdot \cos 2\pi ky \right. \\
 &\quad \left. - \sum_h \sum_k F(hk0) \sin 2\pi hx \cdot \sin 2\pi ky \right) \\
 &\quad + \left( \sum_h \sum_k F(hk1) \cos 2\pi hx \cdot \sin 2\pi ky \right. \\
 &\quad \left. + \sum_h \sum_k F(hk1) \sin 2\pi hx \cdot \cos 2\pi ky \right)
 \end{aligned}$$

Die beiden Fourier-Schnitte bestätigten die  $z$ -Parameter der Metalle und des Schwefels. Alle Schwefelmaxima haben praktisch gleiche Höhe, dagegen entsprechen die relativen Höhen der Metallmaxima nicht der Verteilung der Pb und Sb in Tab. 5. Da sich die Höhen der Maxima und die Aussagen aus den Temperaturfaktoren entsprechen, wurde nun eine andere Verteilung der Metalle angenommen, die ebenfalls dem Verhältnis Pb : Sb = 13 : 7 entspricht (Tab. 6). Damit wurden weitere Iterationen der Methode der kleinsten Quadrate gerechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 dargestellt.

Mit dieser weitgehend statistischen Besetzung der Metallpunktlagen erniedrigen sich die  $R$ -Faktoren, einschließlich der nicht beobachteten Reflexe, auf  $R_1 = 0,237$ . Außerdem sind die Temperaturfaktoren der Metallpunktlagen jetzt ähnlich geworden. Damit wurde die Verfeinerung beendet. Tab. 7 enthält die beobachteten und aus der letzten Iteration berechneten  $F$ -Werte. Zum Abschluß wurden zwei weitere Fourier-Schnitte  $\varrho(xy\frac{1}{4})$  und  $\varrho(xy\frac{3}{4})$  gerechnet. Sie unterscheiden sich kaum von den Fourier-Schnitten der Abb. 4b und 4c, da sich nur sieben Vorzeichen änderten. Die Atomabstände der Struktur sind in Tab. 8 wiedergegeben.

Tabelle 6. *Endgültige Parameter und Temperaturfaktoren nach der 18. Iteration des „Least squares II“-Programms*

Punkt- lage	Atom	$x$	$y$	$z$	$B_n$
1	$\frac{1}{2}$ Pb + $\frac{1}{2}$ Sb	0,150	0,026	0,250	0,84
2	Pb	0,342	0,374	0,750	0,59
3	$\frac{1}{2}$ Pb + $\frac{1}{2}$ Sb	0,036	0,436	0,250	0,70
4	Pb	0,015	0,284	0,750	0,80
5	$\frac{1}{4}$ Pb + $\frac{3}{4}$ Sb	0,220	0,151	0,750	0,41
6	S	0,474	0,437	0,250	0,37
7	S	0,406	0,110	0,250	0,41
8	S	0,089	0,183	0,250	0,48
9	S	0,336	0,237	0,750	0,14
10	S	0,160	0,348	0,250	0,43
11	S	0,217	0,479	0,750	0,28

## g) Diskussion der Strukturbestimmung

Es sei hier nochmals ausdrücklich bemerkt, daß die Strukturbestimmung in der Pseudozelle erfolgte. In der wahren Zelle ist die Pseudozelle 24mal übereinandergelegt, bis die Identität folgt. Aus diesem Grunde erscheint die für die Pseudozelle gefundene statistische Besetzung der Metallpunktlagen verständlich. Sie ist so zu verstehen, daß in der wahren Zelle bei ähnlichen  $xy$ -Parametern Pb und Sb derart übereinanderliegen, daß als  $c$ -Gitterkonstante ein 24facher Wert der Pseudozelle resultiert.

Nehmen wir eine solche Abfolge von Blei- und Antimonatomen in der  $c$ -Richtung an, so sollte man aus der Erfahrung der bisher bekannten Strukturen sulfidischer Erze erwarten, daß auch die Schwefel in der wahren Zelle nicht genau übereinanderliegen, da die nächsten Sb—S-Abstände kleiner sind als die Pb—S-Abstände. Ein weiteres Absinken der  $R$ -Faktoren in der Pseudozelle ist aus diesen Gründen nicht zu erwarten. Die für die Pseudozelle bestimmten Metall- und Schwefelparameter müssen daher zum größeren Teil als Mittelwerte angesehen werden, die sich aus der Projektion der wahren Zelle in die Pseudozelle ergeben.

Überraschend ist, daß im Fourier-Schnitt  $\rho(xy\frac{1}{4})$  ein schwaches Maximum in einer tetraedrischen Lücke von Schwefelatomen auftritt, das dem Cu zugeordnet werden könnte, zumal wenn man berücksichtigt, daß die Höhe dieses Maximums nur  $\frac{1}{4} f_{Cu} \approx 7$ , also halb so groß wie die eines Schwefelmaximums zu sein braucht. Das Cu hätte dann die Parameter  $x = 0,240$ ,  $y = 0,256$ ,  $z = 0,250$ . Damit würde die Lage des

Tabelle 7. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

h k l	F <sub>beob</sub>	F <sub>ber</sub>	h k l	F <sub>beob</sub>	F <sub>ber</sub>	h k l	F <sub>beob</sub>	F <sub>ber</sub>	h k l	F <sub>beob</sub>	F <sub>ber</sub>
0 2 0	12	12	2 20 0	31	-18	4 25 0	47	-41	7 6 0	0	3
0 4 0	21	-25	2 21 0	41	-31	4 26 0	20	-13	7 7 0	33	44
0 6 0	12	16	2 22 0	0	-3	4 27 0	0	1	7 8 0	23	-25
0 8 0	41	33	2 23 0	12	-12	4 28 0	42	36	7 9 0	14	22
0 10 0	64	-56	2 24 0	0	1	4 29 0	12	17	7 10 0	0	1
0 12 0	92	-94	2 25 0	53	46	5 1 0	0	1	7 11 0	0	8
0 14 0	80	79	2 26 0	50	-43	5 2 0	29	-31	7 12 0	37	-58
0 16 0	21	-13	2 27 0	40	41	5 3 0	16	-16	7 13 0	66	-80
0 18 0	8	10	2 28 0	48	41	5 4 0	68	80	7 14 0	52	-50
0 20 0	60	-60	2 29 0	16	-11	5 5 0	56	-72	7 15 0	0	4
0 22 0	63	-63	2 30 0	7	12	5 6 0	107	175	7 16 0	0	12
0 24 0	28	-33	3 1 0	135	-147	5 7 0	67	79	7 17 0	36	29
0 26 0	22	-20	3 2 0	60	62	5 8 0	13	-20	7 18 0	15	17
0 28 0	8	2	3 3 0	42	49	5 9 0	21	-32	7 19 0	85	-69
0 30 0	25	-21	3 4 0	6	-8	5 10 0	0	-11	7 20 0	57	48
1 1 0	0	-1	3 5 0	18	-24	5 11 0	0	4	7 21 0	48	-37
1 2 0	12	11	3 6 0	6	-7	5 12 0	0	5	7 22 0	21	-10
1 3 0	32	22	3 7 0	6	8	5 13 0	0	-5	7 23 0	6	1
1 4 0	21	19	3 8 0	0	1	5 14 0	42	41	7 24 0	8	10
1 5 0	31	-35	3 9 0	37	-53	5 15 0	0	-3	7 25 0	14	6
1 6 0	55	-53	3 10 0	19	-22	5 16 0	12	8	7 26 0	28	-17
1 7 0	129	150	3 11 0	84	94	5 17 0	0	-3	8 0 0	24	25
1 8 0	76	-64	3 12 0	102	-103	5 18 0	9	10	8 1 0	22	18
1 9 0	30	-18	3 13 0	25	21	5 19 0	0	-1	8 2 0	17	-20
1 10 0	20	14	3 14 0	13	-14	5 20 0	48	33	8 3 0	0	11
1 11 0	35	27	3 15 0	58	-44	5 21 0	46	31	8 4 0	24	28
1 12 0	14	-12	3 16 0	38	23	5 22 0	6	9	8 5 0	77	-107
1 13 0	78	-67	3 17 0	24	18	5 23 0	39	-26	8 6 0	0	3
1 14 0	97	-89	3 18 0	29	-19	5 24 0	0	-3	8 7 0	35	-41
1 15 0	24	-21	3 19 0	10	10	5 25 0	37	31	8 8 0	0	-1
1 16 0	12	-4	3 20 0	46	29	5 26 0	60	-50	8 9 0	30	48
1 17 0	0	-7	3 21 0	100	82	5 27 0	0	6	8 10 0	0	17
1 18 0	62	56	3 22 0	16	14	5 28 0	54	-47	8 11 0	11	-18
1 19 0	78	-75	3 23 0	36	-24	6 0 0	122	128	8 12 0	11	-23
1 20 0	19	18	3 24 0	0	-4	6 1 0	89	-81	8 13 0	0	-3
1 21 0	28	21	3 25 0	29	23	6 2 0	0	-4	8 14 0	0	17
1 22 0	49	-45	3 26 0	9	-7	6 3 0	27	-24	8 15 0	34	-31
1 23 0	6	1	3 27 0	0	3	6 4 0	22	24	8 16 0	39	-36
1 24 0	31	34	3 28 0	11	7	6 5 0	18	12	8 17 0	36	30
1 25 0	37	31	3 29 0	15	13	6 6 0	12	-20	8 18 0	0	6
1 26 0	40	40	4 0 0	35	29	6 7 0	11	11	8 19 0	22	-19
1 27 0	19	-18	4 1 0	49	-45	6 8 0	24	42	8 20 0	17	-6
1 28 0	12	-10	4 2 0	57	-58	6 9 0	0	1	8 21 0	17	-17
1 29 0	17	-19	4 3 0	0	1	6 10 0	0	2	8 22 0	0	-3
1 30 0	13	-16	4 4 0	32	34	6 11 0	19	33	8 23 0	0	5
2 0 0	34	28	4 5 0	22	-25	6 12 0	46	-80	8 24 0	13	5
2 1 0	0	-1	4 6 0	31	-35	6 13 0	53	68	8 25 0	11	13
2 2 0	30	-28	4 7 0	43	58	6 14 0	32	30	9 1 0	17	-22
2 3 0	6	3	4 8 0	56	-86	6 15 0	32	-25	9 2 0	53	63
2 4 0	74	81	4 9 0	34	48	6 16 0	0	1	9 3 0	11	-11
2 5 0	66	-72	4 10 0	15	-15	6 17 0	0	7	9 4 0	0	-10
2 6 0	85	-116	4 11 0	0	-2	6 18 0	0	1	9 5 0	0	-10
2 7 0	90	-135	4 12 0	23	16	6 19 0	38	-23	9 6 0	0	5
2 8 0	99	-119	4 13 0	86	77	6 20 0	89	-62	9 7 0	0	2
2 9 0	0	-1	4 14 0	114	106	6 21 0	48	-29	9 8 0	34	-47
2 10 0	69	51	4 15 0	82	60	6 22 0	21	-14	9 9 0	53	-79
2 11 0	28	21	4 16 0	50	-40	6 23 0	6	-3	9 10 0	6	-10
2 12 0	51	-39	4 17 0	33	-29	6 24 0	38	27	9 11 0	0	15
2 13 0	58	-43	4 18 0	65	53	6 25 0	0	5	9 12 0	33	-55
2 14 0	83	57	4 19 0	67	-56	6 26 0	32	-26	9 13 0	46	63
2 15 0	103	-81	4 20 0	49	42	7 1 0	48	44	9 14 0	39	-45
2 16 0	21	23	4 21 0	46	33	7 2 0	98	97	9 15 0	0	-6
2 17 0	26	18	4 22 0	20	-13	7 3 0	71	78	9 16 0	0	-2
2 18 0	97	74	4 23 0	11	5	7 4 0	0	4	9 17 0	6	-5
2 19 0	33	21	4 24 0	24	-22	7 5 0	31	-42	9 18 0	20	13

Tabelle 7 (Fortsetzung)

h k l	F <sub>beob</sub>	F <sub>ber</sub>	h k l	F <sub>beob</sub>	F <sub>ber</sub>	h k l	F <sub>beob</sub>	F <sub>ber</sub>	h k l	F <sub>beob</sub>	F <sub>ber</sub>
9 19 0	43	30	13 4 0	0	-15	2 3 1	91	-98	4 10 1	0	-6
9 20 0	52	39	13 5 0	10	-18	2 4 1	110	156	4 11 1	30	35
9 21 0	68	55	13 6 0	0	7	2 5 1	92	-118	4 12 1	0	6
9 22 0	0	-6	13 7 0	18	25	2 6 1	0	-3	4 13 1	0	-5
9 23 0	58	-48	13 8 0	6	1	2 7 1	35	46	4 14 1	39	-31
10 0 0	52	-45	13 9 0	6	-13	2 8 1	30	38	4 15 1	39	-28
10 1 0	59	-68	13 10 0	6	17	2 9 1	0	-1	4 16 1	0	9
10 2 0	38	-49	13 11 0	24	-20	2 10 1	44	-37	4 17 1	21	12
10 3 0	8	-11	13 12 0	47	-34	2 11 1	46	-37	4 18 1	68	49
10 4 0	0	15	13 13 0	23	-12	2 12 1	48	33	4 19 1	20	-17
10 5 0	0	-1	14 0 0	15	20	2 13 1	0	4	4 20 1	20	-8
10 6 0	0	2	14 1 0	0	-9	2 14 1	78	-60	4 21 1	0	-7
10 7 0	0	8	14 2 0	0	-6	2 15 1	85	72	4 22 1	28	18
10 8 0	14	-23	14 3 0	18	26	2 16 1	0	-5	4 23 1	58	-44
10 9 0	12	-24	14 4 0	0	-1	2 17 1	65	45	4 24 1	63	-39
10 10 0	19	29	14 5 0	10	-10	2 18 1	113	99	4 25 1	33	-21
10 11 0	0	-2	14 6 0	37	37	2 19 1	28	25	4 26 1	6	-7
10 12 0	16	18	14 7 0	42	-37	2 20 1	0	1	4 27 1	21	-14
10 13 0	39	41	0 2 1	29	-32	2 21 1	0	1	4 28 1	18	-14
10 14 0	8	10	0 4 1	48	47	2 22 1	0	1	5 0 1	17	-8
10 15 0	26	-31	0 6 1	33	-29	2 23 1	14	13	5 1 1	55	56
10 16 0	42	-35	0 8 1	49	50	2 24 1	20	-12	5 2 1	0	-10
10 17 0	0	6	0 10 1	146	-196	2 25 1	34	27	5 3 1	30	-55
10 18 0	24	21	0 12 1	111	-134	2 26 1	22	12	5 4 1	60	78
10 19 0	13	-17	0 14 1	25	20	2 27 1	0	-1	5 5 1	0	-7
10 20 0	43	34	0 16 1	15	-10	2 28 1	56	-52	5 6 1	66	82
10 21 0	8	-12	0 18 1	29	-29	2 29 1	21	-16	5 7 1	28	36
10 22 0	21	15	0 20 1	0	1	3 0 1	107	-95	5 8 1	0	2
11 1 0	8	-12	0 22 1	142	122	3 1 1	103	101	5 9 1	0	-1
11 2 0	9	-16	0 24 1	69	-42	3 2 1	51	-49	5 10 1	16	12
11 3 0	17	28	0 26 1	15	-14	3 3 1	25	-28	5 11 1	14	11
11 4 0	23	20	0 28 1	11	10	3 4 1	21	26	5 12 1	16	16
11 5 0	6	-15	0 30 1	20	21	3 5 1	0	9	5 13 1	24	-18
11 6 0	77	99	1 0 1	23	55	3 6 1	21	-27	5 14 1	0	-6
11 7 0	17	-27	1 1 1	22	12	3 7 1	21	-27	5 15 1	82	69
11 8 0	11	-24	1 2 1	106	-68	3 8 1	22	25	5 16 1	146	-135
11 9 0	12	-23	1 3 1	113	-117	3 9 1	42	66	5 17 1	54	-33
11 10 0	0	-1	1 4 1	102	-93	3 10 1	39	50	5 18 1	47	-34
11 11 0	17	24	1 5 1	0	-6	3 11 1	107	129	5 19 1	16	-9
11 12 0	0	-1	1 6 1	16	15	3 12 1	30	-29	5 20 1	40	27
11 13 0	0	-9	1 7 1	28	-29	3 13 1	32	-27	5 21 1	0	5
11 14 0	31	29	1 8 1	69	77	3 14 1	0	-7	5 22 1	22	-14
11 15 0	33	22	1 9 1	50	-49	3 15 1	24	19	5 23 1	0	6
11 16 0	12	4	1 10 1	25	-31	3 16 1	0	1	5 24 1	30	-24
11 17 0	47	36	1 11 1	32	36	3 17 1	0	1	5 25 1	0	-1
11 18 0	0	-2	1 12 1	24	-22	3 18 1	14	7	5 26 1	7	6
11 19 0	17	-14	1 13 1	21	-21	3 19 1	47	31	5 27 1	19	-13
12 0 0	12	18	1 14 1	44	45	3 20 1	26	-16	5 28 1	36	26
12 1 0	11	-18	1 15 1	58	62	3 21 1	73	-60	6 1 1	48	44
12 2 0	21	-28	1 16 1	19	21	3 22 1	35	33	6 2 1	52	-61
12 3 0	11	23	1 17 1	90	-80	3 23 1	49	-40	6 3 1	21	22
12 4 0	0	-5	1 18 1	10	4	3 24 1	62	53	6 4 1	18	24
12 5 0	0	-7	1 19 1	13	-14	3 25 1	47	34	6 5 1	12	-11
12 6 0	0	2	1 20 1	0	6	3 26 1	16	-10	6 6 1	0	1
12 7 0	29	33	1 21 1	10	8	3 27 1	10	-5	6 7 1	14	17
12 8 0	37	40	1 22 1	13	12	3 28 1	0	-6	6 8 1	12	-6
12 9 0	29	32	1 23 1	7	3	3 29 1	8	-13	6 9 1	52	-79
12 10 0	25	25	1 24 1	9	26	4 1 1	16	8	6 10 1	62	-103
12 11 0	6	-15	1 25 1	26	20	4 2 1	94	91	6 11 1	0	-1
12 12 0	29	-32	1 26 1	17	15	4 3 1	107	126	6 12 1	0	1
12 13 0	47	43	1 27 1	19	-7	4 4 1	69	80	6 13 1	27	32
12 14 0	25	-21	1 28 1	25	-25	4 5 1	14	11	6 14 1	0	12
12 15 0	22	19	1 29 1	50	50	4 6 1	43	-59	6 15 1	0	1
13 1 0	52	51	1 30 1	13	-17	4 7 1	41	-57	6 16 1	41	-37
13 2 0	27	33	2 1 1	29	24	4 8 1	66	98	6 17 1	17	-11
13 3 0	0	-5	2 2 1	0	-6	4 9 1	21	-29	6 18 1	0	5

Tabelle 7 (Fortsetzung)

h	k	l	F <sub>beob</sub>	F <sub>ber</sub>	h	k	l	F <sub>beob</sub>	F <sub>ber</sub>	h	k	l	F <sub>beob</sub>	F <sub>ber</sub>	h	k	l	F <sub>beob</sub>	F <sub>ber</sub>
6	19	1	0	-1	8	5	1	58	-69	9	19	1	30	18	11	13	1	17	-16
6	20	1	23	-13	8	6	1	31	-43	9	20	1	0	-5	11	14	1	0	8
6	21	1	28	15	8	7	1	0	7	9	21	1	16	8	11	15	1	15	-7
6	22	1	79	65	8	8	1	16	22	9	22	1	38	30	11	16	1	79	-81
6	23	1	70	-54	8	9	1	14	-17	9	23	1	13	-14	11	17	1	0	1
6	24	1	23	-12	8	10	1	18	-23	10	1	1	0	2	11	18	1	18	-10
6	25	1	0	-6	8	11	1	0	11	10	2	1	16	11	12	1	1	0	-1
6	26	1	13	-6	8	12	1	0	13	10	3	1	0	4	12	2	1	52	-57
6	27	1	24	14	8	13	1	28	-33	10	4	1	0	11	12	3	1	51	64
7	0	1	0	6	8	14	1	0	-9	10	5	1	0	-13	12	4	1	10	-7
7	1	1	36	-31	8	15	1	70	64	10	6	1	34	-42	12	5	1	0	1
7	2	1	76	-72	8	16	1	0	-7	10	7	1	0	13	12	6	1	0	5
7	3	1	78	-81	8	17	1	90	71	10	8	1	40	45	12	7	1	9	-2
7	4	1	0	-8	8	18	1	23	9	10	9	1	42	-59	12	8	1	0	-2
7	5	1	42	49	8	19	1	47	-33	10	10	1	38	42	12	9	1	13	-14
7	6	1	0	1	8	20	1	19	-17	10	11	1	12	11	12	10	1	12	-10
7	7	1	0	-6	8	21	1	13	-8	10	12	1	33	30	12	11	1	22	29
7	8	1	45	61	8	22	1	25	12	10	13	1	39	30	12	12	1	22	19
7	9	1	73	-108	8	23	1	28	24	10	14	1	0	-6	12	13	1	15	-20
7	10	1	36	53	8	24	1	10	-6	10	15	1	0	-4	12	14	1	31	30
7	11	1	0	-9	9	0	1	12	-3	10	16	1	23	12	12	15	1	30	-22
7	12	1	34	-46	9	1	1	76	93	10	17	1	0	1	13	0	1	11	2
7	13	1	27	-27	9	2	1	63	-74	10	18	1	18	14	13	1	1	0	-4
7	14	1	22	-17	9	3	1	36	35	10	19	1	0	2	13	2	1	13	-20
7	15	1	15	-7	9	4	1	20	-19	10	20	1	33	-24	13	3	1	0	-6
7	16	1	0	-6	9	5	1	14	-13	10	21	1	38	34	13	4	1	18	26
7	17	1	44	-35	9	6	1	0	-1	11	0	1	0	5	13	5	1	10	11
7	18	1	0	6	9	7	1	0	-1	11	1	1	0	2	13	6	1	12	-18
7	19	1	20	14	9	8	1	29	34	11	2	1	11	-15	13	7	1	10	10
7	20	1	31	-23	9	9	1	47	61	11	3	1	15	12	13	8	1	10	9
7	21	1	0	-6	9	10	1	36	42	11	4	1	38	47	13	9	1	36	-31
7	22	1	43	30	9	11	1	12	15	11	5	1	38	47	13	10	1	15	21
7	23	1	32	15	9	12	1	23	-31	11	6	1	35	37	13	11	1	42	-39
7	24	1	69	46	9	13	1	34	-36	11	7	1	0	-4	14	1	1	0	7
7	25	1	44	30	9	14	1	0	1	11	8	1	0	-11	14	2	1	6	-9
8	1	1	0	7	9	15	1	40	34	11	9	1	13	-16	14	3	1	17	-24
8	2	1	0	-13	9	16	1	0	-6	11	10	1	11	13	14	4	1	26	-32
8	3	1	0	-2	9	17	1	0	6	11	11	1	17	23					
8	4	1	0	8	9	18	1	26	18	11	12	1	12	5					

Kupfers ähnlich der im Aikinit (WICKMAN, 1953) und Wolfsbergit (HOFMANN, 1933a) sein.

Es ist interessant, daß die Punktlage Nr. 5, die den größten Antimonanteil hat, den kleinsten Metall-Schwefel-Abstand (2,45 Å) zeigt. Die mit  $\frac{1}{2}$  Pb und  $\frac{1}{2}$  Sb besetzten Punktlagen Nr. 1 und Nr. 3 haben kleinste Metall-Schwefel-Abstände von 2,57 bzw. 2,53 Å, während die Pb-Punktlagen Nr. 2 und Nr. 4 solche von 2,89 bzw. 2,83 zeigen. Der Pb—S-Abstand im Bleiglanz ist 2,97 Å, der kleinste Sb—S-Abstand im Antimonit 2,38 Å.

## 6. Beschreibung der Struktur und kristallechemische Betrachtung

Abb. 5 (Projektion der Struktur in Richtung [001]) zeigt die Koordinationsverhältnisse. Beide Pb haben sieben nächste S-Nachbarn, wie es z. B. auch im Bournonit und Seligmannit (HELLNER und

Tabelle 8. *Atomabstände im Meneghinit in Å*

Punkt- lage	Atom	6	7	8	9	10	11
1	$\frac{1}{2}\text{Pb} + \frac{1}{2}\text{Sb}$	3,01(2) 2,57(1)	3,53(1)				2,80(2)
2	Pb	2,96(2)		3,12(1)	3,30(1)	2,98(2)	2,89(1)
3	$\frac{1}{2}\text{Pb} + \frac{1}{2}\text{Sb}$		2,76(2)			2,53(1)	3,08(2) 3,52(1)
4	Pb		2,83(1)	3,31(2)	2,94(2)	3,06(2)	
5	$\frac{1}{4}\text{Pb} + \frac{3}{4}\text{Sb}$	3,50(1)	3,12(2)	2,66(2)	2,45(1)		
6	S	4,13(2) 3,72(2)		3,77(2)		4,15(1)	3,72(2) 4,06(1)
7	S		4,13(2)	4,02(1)	3,78(2)	3,69(2)	4,12(1) 4,01(2)
8	S			4,13(2)	3,72(2) 3,46(1)	4,07(1)	
9	S				4,13(2)	3,93(2) 4,21(1)	
10	S					4,13(2)	3,81(2)
11	S						4,13(2)

LEINWEBER, 1956a; LEINWEBER, 1956) und im Jamesonit (NIIZEKI und BUERGER, 1957) gefunden wurde. Die Pb liegen im Meneghinit am Rande großer PbS-Bereiche, was die hohe Koordinationszahl zwanglos erklärt. Die übrigen statistisch besetzten Metallpunktlagen zeigen eine verzerrte oktaedrische Umgebung; drei der sechs S-Nachbarn haben jeweils einen kleineren Abstand und können als in Richtung *c* sich erstreckende (Sb,Pb)S<sub>3</sub>-Pyramidenketten gedeutet werden. Diese Ketten fand HOFMANN (1933b) z. B. auch im Antimonit. Sie dürften den nadeligen Habitus der Spießglanze bedingen.

HELLNER (1958) zeigte, daß die bis jetzt strukturell bekannten Spießglanze sich in verschiedener Art vom Bleiglanztyp ableiten lassen. Der Meneghinit hat, wie viele Sb- und Bi-Spießglanze, in der Längs-erstreckung eine Translation von 4,1 Å (bzw. dem 24fachen davon), die dem Pb—Pb-Abstand in Richtung [110] des Bleiglanzes entspricht. Darauf machte zuerst HOFMANN (1935) aufmerksam. Die Struktur des Meneghinit zeigt zusammenhängende Bleiglanzbereiche, die sich in

Richtung  $c$  und  $a$  erstrecken. Die gute Spaltbarkeit nach (010) ist aus der Struktur verständlich. Die überall zitierte (z. B. HINTZE, 1904) schlechte Spaltbarkeit nach (001) ist aus der Struktur nicht zu erklären. Dazu sei noch bemerkt, daß eine solche Spaltbarkeit von HINTZE (1884) bestritten wird und auch in eigenen Versuchen nicht gefunden werden konnte.

Im Bleiglanz steht zu einer Richtung, die den Pb—Pb-Abstand  $4,20 \text{ \AA}$  enthält, z. B.  $[\bar{1}10]$ , eine zweite mit dem gleichen Pb—Pb-

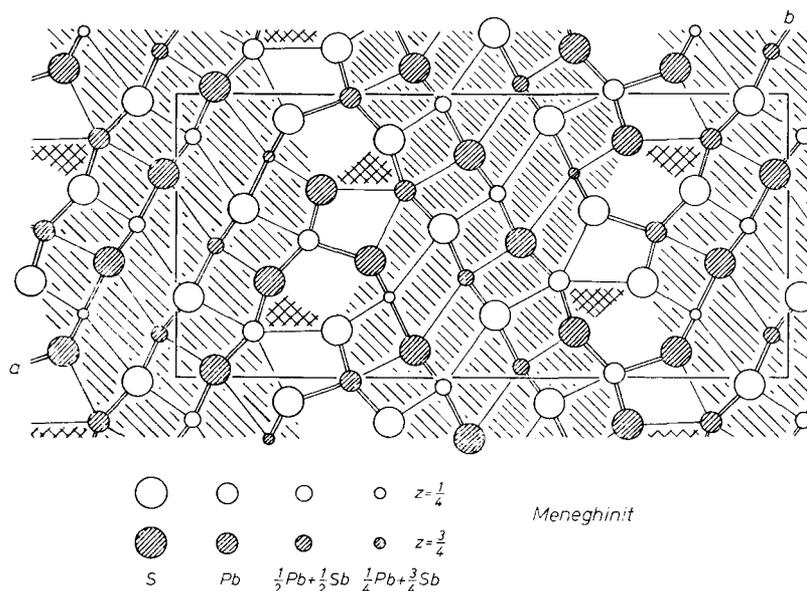


Abb. 5. Struktur von Meneghinit in der Raumgruppe  $Pbnm$ , projiziert in Richtung  $[001]$ . Zellinhalt der Pseudozelle  $\text{Pb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$ . Die Bleiglanzbereiche sind schraffiert, bedingt bleiglanzähnliche Bereiche sind gekreuzt schraffiert

Abstand,  $[\bar{1}10]$ , senkrecht. Das ist auch im Meneghinit der Fall. Senkrecht zu  $[001]$  liegt die Flächennormale der Flächenschar (120) mit  $d_{240} = 4,128 \text{ \AA}$ . Dieser Netzebenenabstand ist identisch mit  $d_{001} = 4,128 \text{ \AA} = c$  der Pseudozelle. In Abb. 5 erkennt man, daß die Metall-Schwefel-Bindungen der ungestörten Bleiglanzbereiche ungefähr parallel und senkrecht zu (120) verlaufen. So lassen sich über  $d_{240}$  also auch die  $a$  und  $b$ -Gitterkonstanten des Meneghinitis vom Bleiglanzgitter ableiten.

In einer strukturellen Einteilung der sulfidischen Erze werden ein Formelfaktor  $f_1^0$  und ein Strukturkriterium StK definiert (HELLNER, 1958):

$$f_1^0 = \frac{\sum_{\text{Me}} n_{\text{Me}}^0}{n_s}$$

$n_{\text{Me}}^0$  = Anzahl aller Me-Atome, welche oktaedrische Lücken besetzen;

$n_s$  = Anzahl der Schwefel-Atome.

$f_1^0 \times 100$  gibt die aus der chemischen Formel mögliche prozentuale Besetzung oktaedrischer Lücken einer dichtesten Kugelpackung von Schwefel.

$$\text{StK} = \frac{V_{\text{PbS}}}{V_E}$$

$V_{\text{PbS}}$  = Volumen der Bleiglanzbereiche in der Elementarzelle,

$V_E$  = Volumen der Elementarzelle.

Der Formelfaktor ergibt sich also aus dem Chemismus des Minerals, das Strukturkriterium setzt die Kenntnis der Struktur des Minerals voraus. HELLNER weist darauf hin, daß bei  $f_1^0 < 1$  entweder oktaedrische Lücken unbesetzt sind oder einzelne Schwefelpunktlagen aufgespalten sind. Das letztere ist im Meneghinit der Fall, was bei Betrachtung der Umgebung der beiden Bleipunktlagen deutlich wird. Beide haben nämlich sieben nächste Nachbarn. Insgesamt wird durch diese Aufspaltung der Schwefelpunktlagen die ideale (im Meneghinit kubische) dichteste Kugelpackung der S-Atome gestört. Für Meneghinit ist der Formelfaktor  $f_1^0 = 0,833$ ; StK = 0,77.

In Abb. 5 wurden die Bleiglanzbereiche der Struktur schraffiert; Bereiche, die nur bedingt bleiglanzähnlich sind, wurden gekreuzt schraffiert.

Wie erwähnt, wurde die chemische Zusammensetzung des Meneghinit von verschiedenen Autoren verschieden angegeben. SHORT (1940) bemerkte, daß Meneghinit im Anschliff neben anderen Spießglanzen durch positiven mikrochemischen Test auf Kupfer erkannt werden könne. BERRY und MODDLE (1941) bestätigten dies für den Meneghinit verschiedener Fundpunkte. ROBINSON (1948) fand bei der Untersuchung des Systems PbS—Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> keine Meneghinit-Phase. Er deutete diesen Befund damit, daß zu ihrem Aufbau Kupfer notwendig sei.

Mit den neu bestimmten Präzisionsgitterkonstanten wurde die Röntgendichte für verschiedene Zellinhalte berechnet und mit den gemessenen Dichten verglichen (siehe Tab. 9), welche nach HINTZE (1904) von 6,33 bis 6,43 schwanken. BERRY und MODDLE (1941) geben neue gemessene Dichten an: 6,42 nach PEACOCK und 6,40 nach F. G.

Tabelle 9

Vergleich der Röntgendichten für verschiedene Zellinhalte mit gemessenen Dichten

Zellinhalt	Röntgendichte
$4 \times (4 \text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3)$ (BECHI)	7,63
$4 \times (3 \text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3)$ („Strukturformel“)	6,22
$\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$ (BERRY und MODDLE)	6,44
$\text{Pb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{23}$ (PALACHE)	6,31
gemessene Dichte	
$6,36 \pm 0,01$ (VOM RATH und BERMAN)	
6,42 (PEACOCK)	
6,40 (F. G. SMITH)	

SMITH. Bei DANA (1944) ist die Dichte  $6,36 \pm 0,01$  angegeben nach VOM RATH (1867) „checked by BERMAN (priv. comm.) on a crystal from Bottino“. Tab. 9 zeigt, daß die Röntgendichte für den Zellinhalt  $\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$  den Dichtemessungen von PEACOCK und SMITH praktisch entspricht.

Zusammenfassend ist zur Frage der chemischen Formel des Meneghinit zu sagen, daß die von BERRY und MODDLE (1941) vorgeschlagene Formel durch die Strukturbestimmung der Pseudozelle insofern bestätigt wurde, als die Anzahl der Blei-, Antimon- und Schwefelatome entsprechend dieser Formel aufgefunden wurde; auch ergaben sich Hinweise für die  $x$ ,  $y$ -Parameter der Cu-Atome in der wahren Zelle.

Es wurde gezeigt, daß die Raumgruppe der wahren Zelle sich von der Raumgruppe der Pseudozelle unterscheidet. Während die zonalen Auslöschungsgesetze für die Pseudozelle senkrecht zur  $c$ -Achse eine  $b$ -Gleitspiegelebene und senkrecht zur  $b$ -Achse eine  $n$ -Gleitspiegelebene ergeben, wurde für die wahre Zelle das „diffraction symbol“  $Pn \dots$  bei gleicher Achsenwahl gefunden. Bei Annahme von Holoedrie würde sich daraus die Raumgruppe  $D_{2h}^{13}-Pnmm$  ergeben. Man kann sich leicht vorstellen, daß die  $b$ -Gleitspiegelebene der Pseudozelle in der wahren Zelle mit einer vervielfachten  $c$ -Translation zur  $n$ -Gleitspiegelebene wird. Aber eine  $m$ -Ebene senkrecht zur  $b$ -Achse ist nach Abb. 5 unmöglich. Deshalb kommt für die wahre Zelle nur die Raumgruppe  $C_{2v}^7$  in der Aufstellung  $Pn2_1m$  in Frage.

### 7. Zusammenfassung

Meneghinit kristallisiert rhombisch. Die starken Reflexe ergeben eine Pseudozelle mit  $a = 11,363 \text{ \AA}$ ,  $b = 24,057 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,128_2 \text{ \AA}$  und entsprechen der Raumgruppe  $D_{2h}^{16}-Pbnm$ . Zusätzlich wurden vier

sehr schwache Zwischenschichtlinien gefunden, die auf eine Überstruktur mit  $a$ ,  $b$  und  $24 \times c = 99,08 \text{ \AA}$  weisen. Als Raumgruppe dieser wahren Zelle wird  $C_{2v}^7-Pn2_1m$  abgeleitet. Die am Meneghinit beobachteten Flächen erhalten mit den Gitterkonstanten der wahren Zelle vereinfachte Indizes. Ähnliche Fälle einer Vervielfachung von  $c \approx 4 \text{ \AA}$  sind in der Gruppe der Spießglanze bekannt (STRUNZ, 1957): z. B. Fizelyit  $c = 2 \times 4,36$ ; Ramdohrit  $c = 6 \times 4,29$ ; Andorit  $c = 12 \times 4,26$ , Sartorit  $c = 20 \times 4,18 \text{ \AA}$ .

Die Kristallstruktur des Meneghinites wurde mit Hilfe von dreidimensionalen Patterson- und Fourier-Synthesen der Pseudozelle bestimmt. Die Patterson-Synthesen ließen sich durch Superpositionsmethoden „entziffern“ und die dadurch erhaltene Struktur wurde mit Fourier-Synthesen und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Aus dem Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturaktoren von 678 Reflexen (einschließlich der nicht beobachteten in der Raumgruppe möglichen Reflexe) ergibt sich ein  $R_1$ -Faktor von 0,237. Die Struktur des Meneghinites besteht aus in Richtung  $a$  und  $c$  zusammenhängenden Bleiglanzbereichen. Die gute Spaltbarkeit nach (010) läßt sich aus der Struktur gut erklären. Die Stellung des Meneghinites in der strukturellen Einteilung der sulfidischen Minerale nach HELLNER (1958) wird erörtert. Die in der Literatur verschieden angegebene chemische Formel des Meneghinites wird auf Grund dieser Strukturbestimmung diskutiert. Die Berechnung der Patterson- und Fourier-Synthesen, die Verfeinerung der Parameter nach der Methode der kleinsten Quadrate und die Abstandsberechnungen wurden mit einem IBM-650-Magnettrommelrechner ausgeführt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die großzügige Unterstützung in apparativer Hinsicht. Besonders durch die Anschaffung elektronischer Rechenmaschinen (IBM 650) wurde die Diskussion der chemischen Formel im Rahmen der Strukturbestimmungsmethoden erst möglich. Herrn Prof. Dr. H. G. F. WINKLER danken wir herzlich für die Unterstützung dieser Untersuchungen durch großzügige Bereitstellung apparativer Mittel des Instituts und durch sein förderndes Interesse.

#### Literatur

- L. V. AZÁROFF (1955), Polarization correction for crystal-monochromatized x-radiation. Acta Crystallogr. 8, 701–704.  
 L. G. BERRY und D. A. MODDLE (1941), Studies of mineral sulpho-salts: V—Meneghinite from Ontario and Toscana. Univ. Toronto Studies, Geol. Ser. No. 46, 5–17.

- L. BORN, E. HELLNER und H. RÖSCH (1959), Programme zur Kristallstrukturbestimmung für den IBM 650-Magnettrommelrechner und die IBM 704-Rechenanlage. *Fortschr. Miner.* **37**, 5.
- A. J. BRADLEY (1935), The absorption factor for the powder and rotation-crystal methods of x-ray crystal analysis. *Proc. Physic. Soc. [London]* **47**, 879–899.
- J. D. DANA (1944), *The System of mineralogy*, ed. 7, vol. 1, by C. PALACHE, H. BERMAN and C. FRONDEL. John Wiley & Sons, New York.
- D. HARKER (1936), The application of the three-dimensional Patterson method and the crystal structures of proustite,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ , and pyrargyrite,  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . *J. Chem. Physics* **4**, 381–390.
- E. HELLNER (1954), Intensitätsmessungen aus Aufnahmen in der Guinier-Kamera. *Z. Kristallogr.* **106**, 122–145.
- (1956), Zur Strukturbestimmung mit Hilfe von Superpositionsmethoden. *Z. Kristallogr.* **108**, 64–81.
- (1957), Über eine Analog-Maschine zur Berechnung von Struktur Faktoren mit Hilfe von Drehtransformatoren. *Acta Crystallogr.* **10**, 740.
- (1958), A structural scheme for the sulfide minerals. *J. Geology* **66**, 503–525.
- und G. LEINWEBER (1956a), Über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze I. Zur Struktur des Bournonits,  $\text{PbCuSbS}_3$  und Seligmannits,  $\text{PbCuAsS}_3$ . *Z. Kristallogr.* **107**, 150–154.
- — (1956b), Zur Intensitätsmessung von Röntgeninterferenzen aus Filmen I. Über ein „linear“ registrierendes Mikrophotometer. *Z. Kristallogr.* **108**, 44–51.
- C. HINTZE (1884), Bemerkungen des Referenten zur Isomorphie des Jordanit und Meneghinit. *Z. Kristallogr.* **9**, 294–296.
- (1904), *Handbuch der Mineralogie*, I. Band, 1. Abteilung. Veit & Comp., Leipzig.
- W. HOFMANN (1933a), Strukturelle und morphologische Zusammenhänge bei Erzen vom Formeltyp  $\text{ABC}_2$ . I. Die Struktur von Wolfsbergit  $\text{CuSbS}_2$  und Emplektit  $\text{CuBiS}_2$  und deren Beziehungen zu der Struktur von Antimonit  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . *Z. Kristallogr.* **84**, 177–203.
- (1933b), Die Struktur der Minerale der Antimonitgruppe. *Z. Kristallogr.* **86**, 225–245.
- (1935), Ergebnisse der Strukturbestimmung komplexer Sulfide. II. Beitrag zur Kristallechemie der Sulfosalze des Arsens, Antimons und Wismuts. *Z. Kristallogr.* **92**, 174–185.
- Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, 1. und 2. Band. Gebrüder Borntraeger, Berlin 1935.
- International Tables for X-Ray Crystallography. The Kynoch Press, Birmingham, England 1952.
- J. A. KRENNER (1883), Über den Meneghinit von Bottino. *Földtani Közlöni* **13**, 297 [referiert in *Z. Kristallogr.* **8** (1884) 622–624].
- G. LEINWEBER (1956), Struktur-Analyse des Bournonits und Seligmannits mit Hilfe der Superpositions-Methoden. *Z. Kristallogr.* **108**, 161–184.
- H. A. MIERS (1884), On a crystalline form of meneghinite. *Min. Mag.* **5**, 325–331.
- N. NIIZEKI and M. J. BUERGER (1957), The crystal structure of jamesonite,  $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ . *Z. Kristallogr.* **109**, 161–183.
- CH. PALACHE, W. E. RICHMOND und H. WINCHELL (1938), *Crystallographic*

- studies of sulphosalts: baumhauerite, meneghinite, jordanite, diaphorite, freieslebenite. *Amer. Min.* **23**, 821—836.
- G. VOM RATH (1867), *Mineralogische Mitteilungen. Ann. Physik* **132**, 372—404.
- S. C. ROBINSON (1948), Studies of mineral sulpho-salts: XIV—Artificial sulph-antimonites of lead. *Univ. Toronto Studies, Geol. Ser. No.* **52**, 54—70.
- M. E. SENKO and D. H. TEMPLETON (1956), Least squares II, operating instructions. Univ. of California Radiation Laboratory, Berkeley, California.
- M. N. SHORT (1940), Microscopic determination of the ore-minerals. *U.S. Geol. Surv., Bull.* 914.
- H. STRUNZ (1957), *Mineralogische Tabellen*, 3. Aufl. Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig, Leipzig.
- F. E. WICKMAN (1953), The crystal structure of aikinite,  $\text{CuPbBiS}_3$ . *Arkiv Mineralog. Geol.* **1**, 501—507.
- A. ZALKIN und R. E. JONES (1956), Incor I program for single crystal x-ray diffraction data. Univ. of California Radiation Laboratory, Berkeley and Livermore, California.