

Die Kristallstruktur von Fülöppit ($\text{Sb}_8\text{S}_{15}|\text{Pb}^{\text{VIII}}\text{Pb}_2^{\text{VII}}\text{)*}$

Von A. EDENHARTER und W. NOWACKI

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern**

(Eingegangen am 12. Dezember 1974)

Abstract

The crystal structure of fülöppite has been determined by means of three-dimensional counter data. Four chemical units of $\text{Pb}_3\text{Sb}_8\text{S}_{15}$ are in the monoclinic unit cell with the lattice constants $a = 13.435 \pm 0.005$, $b = 11.727 \pm 0.004$, $c = 16.934 \pm 0.005$ Å, $\beta = 94^\circ 42' \pm 5'$, space group C_{2h}^6-C2/c . The crystal structure was found by means of the symbolic-addition procedure for the phase determination. The refinement of the structure was performed by the least-squares method. Taking into account anisotropic temperature factors and anomalous dispersion the R value has been reduced to 3.8% for the observed reflections.

Pb(1) is surrounded by eight, Pb(2) by seven S atoms. The coordination is not regular. The Sb atoms have trigonal-pyramidal coordination by the S atoms. The Sb pyramids build up Sb_8S_{15} groups. These are connected together very closely by Pb atoms, building up the whole structure.

Auszug

Die Kristallstruktur von Fülöppit wurde mittels dreidimensionaler Zählrohrdaten bestimmt. Vier Formeleinheiten $\text{Pb}_3\text{Sb}_8\text{S}_{15}$ befinden sich in der monoklinen Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 13,435 \pm 0,005$, $b = 11,727 \pm 0,004$, $c = 16,934 \pm 0,005$ Å, $\beta = 94^\circ 42' \pm 5'$, Raumgruppe C_{2h}^6-C2/c . Die Kristallstruktur wurde durch direkte Phasenbestimmung nach dem symbolischen Additionsverfahren ermittelt. Die Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Quadrate ergab unter Berücksichtigung von anisotropen Temperaturfaktoren und anomaler Streuung einen R -Wert von 3,8% für die beobachteten Reflexe.

Pb(1) ist von acht, Pb(2) von sieben S-Atomen umgeben. Die Koordination ist unregelmäßig. Die Sb-Atome besitzen trigonal-pyramidale Koordination

* Mitteilung Nr. 256b.—Publ. Nr. 77 über Sulfide und Sulfosalze; vorläufige Mitteilung: A. EDENHARTER und W. NOWACKI (1974).

** 3012-Bern, Sahlstraße 6.

durch die S-Atome. Die Sb-Pyramiden bilden zusammen Sb_8S_{15} -Gruppen, die durch die Pb-Atome eng verknüpft werden und so das Gitter aufbauen.

Einleitung

Im Jahre 1929 beschrieben DE FINALY und KOCH eine neue Mineralart aus dem Kreuzstollen von Baia Mare, Rumänien, die sie zu Ehren von Dr. BELA FÜLÖPP, Fülöppit nannten. Fülöppit gehört zur Jamesonit-Boulangerit-Gruppe der Blei-Antimon-Spießglanze (STRUNZ, 1970). Diese Gruppe enthält eine interessante Reihe von Sulfosalzen, die sich durch die allgemeine Formel $Pb_{3+2n}Sb_8S_{15+2n}$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ darstellen läßt und Plagionitgruppe genannt wird (Tab. 1), weil Plagionit, Heteromorphit und Semseyit bereits 1899 von SPENCER als morphotrope Reihe beschrieben wurden. Zwei Gitterkonstanten, a und b , bleiben nahezu konstant, während sich c mit n ändert. Der monokline Winkel β zeigt keine Gesetzmäßigkeit; hingegen findet man eine solche bei $c \sin \beta$. Die Raumgruppe ist für die vier Sulfosalze $C_{2h}^6 - C2/c$ mit $Z = 4$. Die Strukturen von Plagionit (CHO und WUENSCH, 1970, 1974), Semseyit (KOHATSU und WUENSCH, 1974) (Gitterkonstanten und Raumgruppe schon bei NUFFIELD und PEACOCK, 1945) und Heteromorphit (EDENHARTER und NOWACKI, 1975) sind bekannt; von Heteromorphit, einem sehr seltenen Sulfosalz, wurden von JAMBOR (1969) vorläufige Gitterkonstanten bestimmt. Unsere Gitterkonstanten an einem Heteromorphitblättchen (Grain 2.2, Geol. Survey of Canada) sind in Tab. 1 enthalten.

Tabelle 1. Die Plagionit-Gruppe

		a	b		
Fülöppit ¹	$Pb_3Sb_8S_{15}$	13,435(5)	11,727(4)		
Plagionit ²	$Pb_5Sb_8S_{17}$	13,4857	11,8656		
Heteromorphit ³	$Pb_7Sb_8S_{19}$	13,628(5)	11,943(4)		
Semseyit ⁴	$Pb_9Sb_8S_{21}$	13,603(3)	11,936(8)		
		c	β	$c \sin \beta$	d_{obs}
Fülöppit		16,934(6)	$94^\circ 42'(5)$	16,8	5,22
Plagionit		19,9834	$107^\circ 10'$	19,1	5,58
Heteromorphit		21,285(8)	$90^\circ 55'(7)$	21,3	5,86
Semseyit		24,435(7)	$106.047(10)^\circ$	23,5	6,03

Raumgruppe: $C_{2h}^6 - C2/c$, $Z = 4$.

¹ diese Arbeit (erste Gitterkonstantenbestimmung bei NUFFIELD, 1946);
² CHO und WUENSCH (1970); ³ EDENHARTER und NOWACKI (1975); ⁴ KOHATSU und WUENSCH (1974).

KLJACHIN *et al.* (1969) haben Fülöppit bei einer Temperatur von 365 °C synthetisch hergestellt.

Experimentelles

Als Untersuchungsmaterial standen uns zwei Handstücke mit Fülöppitkristallen aus dem Kreuzstollen von Baia Mare, Rumänien, zur Verfügung. Die Kristalle haben meist kurz-prismatischen oder „rhomboedrischen“ Habitus; selten findet man dicktafelige Exemplare. Sie zeigen keine Spaltbarkeit.

Wegen der hohen Absorption ($\mu = 113 \text{ mm}^{-1}$) wurde besonderer Wert darauf gelegt, aus dem vorhandenen Material gute Kugeln zu schleifen. Die folgenden Untersuchungen wurden mit einer Kugel (vom Handstück AK. 760–71) von $r = 0,0785 \text{ mm}$ ($\mu \cdot r = 8,87$) durchgeführt. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden Aufnahmen mit einer Stoe-Rückstrahlkamera (Durchmesser 114,6 mm) vermessen, die mit 99,9% reinem Silicium geeicht waren. Die mit der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Gitterkonstanten sind in Tab. 1 enthalten. Die Raumgruppe ist C_{2h}^6-C2/c mit $Z = 4$. Die röntgenographische Dichte berechnet sich zu $d_x = 5,18 \text{ g cm}^{-3}$. Die chemische Zusammensetzung wurde mit der Elektronenmikrosonde Typ Cameca von H. WALTER bestimmt (Anal. Nr. 701, 28. 1. 74) und ergab folgende Werte: Pb 28,2 (29,9), Sb 46,0 (46,9), S 25,0 (23,2), 99,2% (100,0%) [theoretische Zusammensetzung in Klammern]. Eine frühere Analyse (Nr. 199, 25. 7. 67, G. BURRI) an anderem Material (Grube Kreuzberg, Nagybanya) ergab die Werte 29,8, 47,1 und 22,2% (99,1). Mit einem Supper-Pace-Autodiffraktometer wurden anschließend $\parallel c$ 4959 äquivalente (nullte bis 19. Schichtlinie) und $\parallel b$ 1338 äquivalente Reflexe (nullte bis 2. Schichtlinie) mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Die Intensitäten wurden bezüglich Absorption, des Lorentz-Effekts und der Polarisation korrigiert. Gleichzeitig wurde jedem Reflex auf Grund der Zählrohrstatistik ein Gewicht $w = 1/\sigma^2 (F_o)$ zugeordnet. Reflexe mit $I < 2,33\sigma(I)$ wurden als nicht beobachtet kodifiziert. Anschließend wurden die 6297 äquivalenten Reflexe gemittelt, und es blieben 2592 unabhängige Reflexe übrig, von denen 462 als nicht beobachtet kodifiziert wurden.

Bestimmung der Struktur und Verfeinerung

Die Struktur von Fülöppit konnte mit Hilfe der direkten Methoden gelöst werden. Zunächst wurden die korrigierten Intensitäten in normalisierte Strukturamplituden, E , umgerechnet. Die statistische Ver-

teilung der E -Werte stimmt gut mit der theoretischen Verteilung für zentrische Raumgruppen überein:

$ E > 1,0$	831	32,1%	(32,0%)	$\langle E \rangle$	0,808	(0,798)
$ E > 2,0$	128	5,0%	(5,0%)	$\langle E ^2 \rangle$	1,006	(1,000)
$ E > 3,0$	6	0,2%	(0,3%)	$\langle E^2-1 \rangle$	0,968	(0,968)

Die Angaben in Klammern entsprechen den theoretischen Werten. Die Vorzeichen $s(E)$ wurden nach der Σ_2 -Formel bestimmt:

$$s(E_h) \approx s\left(\sum_{h'} E_{h'} \cdot E_{h-h'}\right).$$

Für eine erfolgreiche Vorzeichenbestimmung genügt im allgemeinen ein Ausgangssatz von nur wenigen Vorzeichen; so wurden zu allen $E_h > 1,3$ sämtliche Paare $E_{h'}$ und $E_{h-h'} > 1,6$ aufgesucht. Als Ausgangssatz wurden große E -Werte, die in möglichst vielen Paaren auftreten, ausgewählt:

h	k	l	E	Vorzeichen	
-5	1	6	2,892	+	} Ursprung
6	2	1	2,783	+	
1	5	3	3,966	+A	
0	0	12	2,623	+B	
-3	3	1	2,642	+C	

Die ersten zwei Reflexe bestimmen den Ursprung; die nächsten drei Reflexe erhielten die angegebenen Symbole. Im Verlaufe der Berechnungen ergab sich für das Symbol B ein positives, für C ein negatives Vorzeichen, während dasjenige von A nicht bestimmt werden konnte. Insgesamt wurden 482 Vorzeichen bestimmt. Ein Vergleich am Ende der Strukturbestimmung ergab, daß alle Vorzeichen richtig bestimmt worden waren.

Mit den erhaltenen Vorzeichen wurde eine E -Fouriersynthese berechnet. Die sechs stärksten Maxima (relative Werte 40–58, alle anderen ≥ 10) wurden den Metallatomen zugeordnet. Die Pb-Lagen konnten von den Sb-Lagen mit Hilfe der Pattersonsynthese unterschieden werden, da bei einer Gesamtzahl von 12 Pb in der Elementarzelle mindestens vier Pb in einer speziellen vierzähligen Lage sein müssen. Einige Verfeinerungszyklen nach der Methode der kleinsten

Tabelle 2. Koordinaten und Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen in Füllöppit
 [Temperaturfaktor = $\exp(-h^2B_{11} + k^2B_{22} + lk^2B_{33} + hk^2B_{12} + kl^2B_{23} + khl^2B_{13})$]

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> ₁₁	<i>B</i> ₂₂	<i>B</i> ₃₃	2 <i>B</i> ₁₂	2 <i>B</i> ₁₃	2 <i>B</i> ₂₃
Pb(1)	0	0,37152(7)	0,25	0,00417(4)	0,00363(5)	0,00173(2)	0	0,00161(4)	0
Pb(2)	0,30734(4)	0,42873(5)	0,33250(3)	0,00266(2)	0,00410(4)	0,00203(2)	-0,00055(5)	0,00066(3)	0,00010(4)
Sb(1)	0,40864(5)	0,17967(7)	0,15603(4)	0,00153(3)	0,00270(5)	0,00106(2)	-0,00011(7)	0,00037(4)	0,00032(5)
Sb(2)	0,37257(5)	0,13634(7)	0,49473(4)	0,00149(3)	0,00285(5)	0,00123(2)	-0,00054(7)	0,00051(4)	0,00006(5)
Sb(3)	0,14011(5)	0,25135(7)	0,06043(4)	0,00115(3)	0,00266(5)	0,00101(2)	0,00038(7)	0,00028(4)	-0,00041(5)
Sb(4)	0,08854(6)	0,05019(8)	0,41625(5)	0,00213(4)	0,00334(6)	0,00182(2)	-0,00122(8)	0,00021(5)	0,00064(6)
S(1)	0,2662(2)	0,0273(2)	0,03574(15)	0,00150(13)	0,0017(2)	0,00122(8)	0,00001(2)	0,00097(15)	0,0006(2)
S(2)	0,3572(2)	0,0482(3)	0,25503(16)	0,00237(14)	0,0026(2)	0,00129(8)	-0,00001(3)	0,00071(16)	-0,0013(2)
S(3)	0,2720(2)	0,3205(3)	0,16017(16)	0,00179(14)	0,0025(2)	0,00134(8)	0,00004(3)	-0,00102(16)	-0,0009(2)
S(4)	0,0301(2)	0,4172(2)	0,08296(14)	0,00112(11)	0,0018(2)	0,00097(7)	-0,00005(2)	0,00017(14)	0,0003(2)
S(5)	0,1853(2)	0,2456(3)	0,39668(18)	0,00152(13)	0,0026(2)	0,00201(9)	-0,00003(3)	0,00130(17)	-0,0016(2)
S(6)	0,4662(2)	0,3653(3)	0,46163(15)	0,00193(13)	0,0019(2)	0,00123(8)	0,00010(3)	0,00008(15)	-0,0003(2)
S(7)	0,0700(2)	0,1330(3)	0,16428(15)	0,00185(13)	0,0018(2)	0,00115(7)	0,00002(3)	0,00100(14)	0,0003(2)
S(8)	0	0,8163(4)	0,25	0,0017(2)	0,0025(3)	0,00150(12)	0	-0,0011(2)	0

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden von Fülöppit
Die Tabelle enthält nur die beobachteten Reflexe

h	k	F _o	F _c	h	k	F _o	F _c	h	k	F _o	F _c	h	k	F _o	F _c	h	k	F _o	F _c	h	k	F _o	F _c
h k 0				-8 10 100	103	-4 2 583	576	10 0 641	662	5 5 351	314	-1 9 150	149										
0 4 343	388	-8 12 174	171	8 4 215	228	h k 2		-10 0 256	289	5 9 206	162	-1 11 477	405										
0 6 302	354	9 1 238	255	4 6 133	88	0 2 202	199	10 2 309	311	-5 9 416	408	-1 11 439	437										
0 8 102	92	-9 1 227	255	4 8 336	308	0 4 325	325	-10 4 265	276	5 11 101	102	1 13 154	145										
0 10 635	621	9 3 302	300	4 12 79	69	0 8 465	448	10 6 136	137	-5 11 193	183	-1 13 105	110										
1 3 723	658	-9 3 305	300	-4 12 61	56	0 10 297	285	10 8 154	153	5 13 75	76	2 0 327	365										
-1 3 676	658	9 5 165	157	5 1 113	101	0 14 39	30	-10 8 102	98	-5 13 278	295	-2 0 334	333										
1 7 387	394	-9 5 169	157	-5 3 790	781	1 1 188	209	10 10 156	154	6 2 256	212	2 2 525	747										
-1 7 362	394	9 7 262	264	5 5 953	954	-1 1 544	531	-10 10 65	65	-6 2 174	157	-2 2 996	966										
1 9 176	174	-9 7 271	264	-5 5 205	210	1 5 209	206	11 1 96	83	6 4 173	199	2 4 450	456										
-1 9 165	174	9 9 117	110	5 7 108	115	1 7 241	244	-11 1 316	331	-6 4 865	847	-2 4 140	105										
1 11 95	84	-9 9 109	110	-5 7 253	235	-1 7 141	152	11 3 268	284	6 6 104	79	2 6 277	293										
-1 11 88	84	9 11 135	134	5 11 351	346	1 11 238	239	11 7 373	371	6 8 406	400	-2 8 468	502										
1 13 56	50	-9 11 127	134	-5 11 87	88	1 13 244	260	-11 7 77	75	-6 8 174	177	2 10 88	77										
-1 13 74	50	10 0 465	487	-5 13 181	186	-2 0 153	67	11 9 140	132	6 10 162	182	-2 12 235	228										
-2 0 143	102	-10 0 473	487	6 2 1135	1160	-2 2 320	258	-11 9 71	61	8 10 386	399	-2 12 177	183										
-2 2 176	169	10 2 262	263	-6 2 243	241	-2 2 277	298	12 0 274	293	-6 12 116	114	-2 14 120	144										
2 4 540	509	-10 2 261	263	6 4 234	257	2 6 284	260	-12 0 382	383	7 1 547	553	3 1 753	691										
-2 4 524	509	10 4 257	273	-6 4 119	117	-2 6 695	750	12 2 69	65	-7 1 343	366	-3 3 212	217										
2 6 369	375	-10 4 258	273	6 6 210	195	2 8 669	641	-12 2 549	577	7 3 161	152	3 5 238	228										
-2 6 347	375	10 8 429	431	-6 6 258	237	-2 10 71	80	-12 4 468	476	-7 3 732	752	-3 5 323	332										
2 8 224	236	-10 8 421	431	6 8 101	85	-2 12 235	246	-12 4 107	110	7 5 200	219	3 7 150	152										
-2 8 217	236	10 10 45	42	-6 10 157	165	2 14 83	83	-12 6 214	218	-7 5 265	241	-3 7 225	237										
2 12 257	262	-10 10 50	42	6 12 227	215	-2 14 278	298	12 8 55	64	-7 7 190	182	3 9 379	355										
-2 12 246	262	11 1 586	581	-6 12 140	140	3 1 859	837	-12 8 485	511	7 9 228	216	3 15 67	67										
-2 14 38	10	-11 7 381	391	6 13 250	243	3 3 332	292	13 3 332	294	7 11 278	283	3 17 283	283										
3 1 361	380	11 3 383	396	-7 1 502	524	-3 3 1076	1073	-13 1 169	186	7 11 325	323	4 0 183	232										
-3 1 355	380	-11 3 392	396	7 3 220	214	3 5 705	706	13 3 155	149	-7 11 71	66	-4 0 466	492										
3 3 221	194	11 5 236	236	-7 3 151	98	-3 7 558	578	-13 3 265	269	-8 2 380	369	4 2 139	171										
-3 3 201	194	-11 5 240	236	7 5 139	144	-3 9 177	187	13 5 316	317	-8 4 222	208	-4 2 112	123										
3 5 368	386	11 7 253	256	7 7 126	125	3 11 477	458	-13 5 74	71	8 6 297	307	4 2 275	250										
-3 5 345	386	-11 7 252	256	-7 7 80	75	3 13 137	132	13 7 116	110	-8 6 116	122	-4 4 172	184										
3 7 416	433	11 9 130	121	-7 9 173	180	-4 0 1329	1408	14 0 459	456	8 10 275	269	4 6 218	212										
-3 7 393	433	-11 9 124	121	-7 11 167	161	4 2 642	630	-14 0 511	523	8 12 34	27	4 8 232	223										
3 9 78	74	-12 2 60	37	7 13 39	35	4 4 334	330	-14 2 211	214	-8 12 70	66	-4 8 339	357										
-3 9 73	74	12 4 65	55	-7 15 217	233	-4 6 194	231	14 4 156	160	9 1 163	179	4 10 205	222										
3 11 137	137	12 6 198	197	8 2 134	141	4 6 112	126	-14 4 193	199	-9 1 126	123	4 12 227	216										
-3 11 128	137	-12 6 192	197	-8 2 201	186	-4 6 282	331	14 6 136	125	9 3 518	578	-4 12 157	154										
3 13 146	144	12 8 220	223	8 4 498	514	4 8 943	925	-14 6 111	118	-9 3 479	477	5 3 212	193										
-3 13 137	144	-12 8 219	223	-8 4 279	288	-4 8 88	97	-15 1 260	258	-9 5 200	202	-5 3 187	175										
4 0 562	509	13 1 175	179	8 6 241	236	4 10 133	133	15 3 278	289	9 7 246	250	5 7 77	72										
-4 0 552	509	-13 1 181	179	8 8 86	55	-4 10 355	375	15 5 91	87	9 9 71	69	-5 7 155	146										
4 2 319	332	13 3 68	50	-8 8 294	293	-4 12 167	168	-15 5 163	158	-9 9 156	153	-5 9 88	84										
-4 2 328	332	-13 3 70	50	8 10 296	299	-5 1 268	281	16 0 216	210	9 11 99	91	5 11 176	170										
4 4 304	310	13 5 70	69	-8 10 181	179	5 3 249	237	-16 0 111	109	-11 13 159	157	-5 11 91	212										
-4 4 333	310	-13 5 64	69	8 12 78	73	-5 5 332	343	16 2 69	61	10 2 288	290	5 13 177	172										
4 6 108	93	13 7 128	122	-8 12 110	111	5 5 323	309	-16 2 203	218	-10 2 365	366	6 0 965	1027										
-4 6 91	93	-13 7 128	122	9 1 82	84	-5 5 137	115	h k 3		-10 4 172	160	6 2 236	224										
4 8 95	51	14 0 165	181	-9 1 189	191	5 7 354	345	10 6 233	242	-6 4 473	479	6 4 677	479										
-4 8 105	561	-14 0 174	181	9 3 196	207	-5 7 724	723	0 2 459	435	-6 6 387	372	-6 6 639	649										
-4 10 342	361	14 2 173	174	-9 3 202	191	5 9 269	254	0 8 232	215	-10 6 166	161	-10 2 242	242										
4 12 65	66	-14 2 181	174	9 5 833	841	-5 9 423	464	10 10 161	140	10 10 300	295	-6 10 95	110										
-4 12 64	66	14 4 58	53	-9 5 816	804	5 11 207	197	0 14 161	164	-10 10 208	199	-6 12 329	345										
5 1 189	237	-14 4 60	53	9 7 236	236	-5 11 312	338	-1 1 317	245	11 1 170	172	-7 1 202	228										
-5 1 179	237	15 4 43	36	9 9 99	97	-5 13 75	71	3 204	215	-11 3 303	312	7 3 505	527										
5 3 463	431	15 3 89	92	-9 9 136	129	6 0 537	556	-1 3 346	390	11 3 309	312	7 5 147	154										
-5 3 479	431	-15 3 90	92	9 11 209	212	6 2 897	889	1 5 1649	1645	11 5 242	244	7 5 147	154										
-5 5 98	95	15 5 50	48	-9 11 289	291	6 4 462	478	-1 7 297	290	-11 5 123	111	-7 5 292	298										
5 7 230	242	-15 5 32	48	10 2 83	69	-6 4 166	159	1 9 182	197	11 7 283	285	7 7 548	546										
-5 7 222	242	16 0 101	99	-10 2 490	508	6 6 152	146	-1 4 118	120	-11 7 250	244	-7 7 112	100										
5 9 243	242	-16 0 103	99	10 4 322	334	6 8 460	455	1 11 463	472	11 9 232	236	7 9 88	72										
-5 9 229	242	h k 1		-10 4 272	294	-6 8 270	282	1 13 139	136	-11 9 102	109	-7 9 135	137										
5 11 328	324			10 6 117	113	-6 10 124	125	-1 13 95	89	12 2 556	566	7 11 231	227										
-5 11 324	324	0 2 364	375	-10 6 121	102	6 12 198	215	2 2 1011	1003	12 4 215	219	8 0 366	399										
5 13 169	168	0 4 329	372	10 8 183	180	-6 12 171	179	-2 2 461	447	12 6 247	246	-8 0 1185	1248										
-5 13 165	168	0 6 301	274	10 10 72	75	7 1 209	195	-2 6 112	103	-12 6 141	132	8 2 169	158										
6 2 142	112	0 8 309	303	11 1 324	327	-7 1 404	435	2 8 192	165	12 8 51	54	-8 2 288	288										
-6 2 135	112	0 12 170	160	-11 1 91	87	7 3 138	122	2 10 153	155	-12 8 112	106	8 4 484	490										
6 4 120	107	1 3 557	532	-11 3 192	171	-7 3 370	374	-2 10 316	313	-13 1 93	80	-8 4 178	181										
-6 4 132	107	-1 3 861	811	-11 5 115	116	7 5 104	115	2 12 110	113	13 3 117	121	8 6 345	344										
6 6 514	525	1 7 420	400	-11 7 107	112	-7 5 370	408	-2 12 60	43	-13 3 214	212	-8 6 454	465										
-6 6 529	525	-1 7 362	371	11 9 101	98	7 7 147	147	2 14 201	213	-13 5 246	242	-8 8 292	300										
6 8 411	410	1 9 433	433	-11 9 429	434	-7 7 221	236	-2 14 114	118	-13 7 176	172	-8 10 467	487										
-6 8 401	410	-1 9 393	391	12 2 152	156	7 9 172	171	3 1 1072	1064	14 2 100	92	8 12 76	75										
6 10 76	76	1 11 359	352	-12 2 406	398	7 11 147	141	3 3 299	318	-14 2 378	370	-8 12 145	154										
-6 10 75	76	1 13 167	174	-12 4 139	132	-7 11 170	181	-3 3 587	575	14 4 259	259	9 1 694	706										
6 12 113	115	-1 13 460	476	12 6 167	170	8 0 282	261	-3 5 436	398	-14 4 271	263	-9 1 320	338										
-6 12 108	115	-2 2 289	279	-12 6 239	233	-8 0 930	967	3 7 141	136	14 6 56	53	9 3 111	106										
7 1 691	715	2 4 173	139	13 1 75	70	8 2 101	113	-3 7 490	495	-14 6 195	195	-9 3 110	126										
-7 1 664	715	-2 4 576	570	-13 1 127	125	-8 2 152	158	3 9 442	414	-15 1 175	175	9 5 155	169										
7 5 450	471	2 6 245	200	13 3 426	443	8 4 112	97	-3 9 414	423	15 3 278	277	-9 5 146	128										
-7 5 458	471	-2 6 969	978	-13 3 154	148	-8 4 122	119	-3 11 146	141	-15 3 146	142	-9 7 448	450										
7 9 109	71																						

Tabelle 4. *Achsenlängen und Richtungscosinus der Temperaturellipsoide in Fülöppit*
(bezogen auf die Achsen a , b , c^*)

Atom	B_{isotr}	Achse	B	cos (1)	cos (2)	cos (3)
Pb(1)	2,29 Å ²	1	3,17 Å ²	0,903	0,000	0,429
		2	2,00	0,000	1,000	0,000
		3	1,70	-0,429	0,000	0,903
Pb(2)	2,15	1	1,78	0,907	0,362	-0,214
		2	2,32	-0,324	0,926	0,193
		3	2,34	0,268	-0,106	0,958
Sb(1)	1,25	1	1,03	0,845	0,217	-0,489
		2	1,53	-0,045	0,939	0,340
		3	1,20	0,533	-0,266	0,803
Sb(2)	1,34	1	0,97	0,926	0,275	-0,260
		2	1,62	-0,296	0,954	-0,046
		3	1,42	0,236	0,120	0,964
Sb(3)	1,14	1	0,77	0,958	-0,224	-0,178
		2	1,54	0,147	0,918	-0,367
		3	1,10	0,246	0,326	0,913
Sb(4)	1,81	1	1,25	0,797	0,595	-0,105
		2	2,35	-0,377	0,626	0,683
		3	1,84	0,472	-0,504	0,723
S(1)	1,11	1	0,74	0,610	0,588	-0,531
		2	0,96	-0,655	0,751	0,078
		3	1,64	0,445	0,300	0,844
S(2)	1,52	1	1,67	0,918	-0,389	-0,080
		2	0,89	0,232	0,689	-0,687
		3	1,99	0,323	0,611	0,722
S(3)	1,43	1	0,84	0,678	0,238	0,696
		2	1,25	-0,459	0,876	0,147
		3	2,21	-0,574	-0,419	0,703
S(4)	0,97	1	0,71	0,851	0,511	-0,120
		2	0,98	-0,452	0,597	-0,663
		3	1,21	-0,267	0,619	0,739
S(5)	1,57	1	0,84	0,832	-0,385	-0,398
		2	1,18	0,509	0,815	0,276
		3	2,69	0,218	-0,433	0,875

Tabelle 4. (Fortsetzung)

Atom	B_{isotr}	Achse	B	$\cos(1)$	$\cos(2)$	$\cos(3)$
S(6)	1,27	1	1,64	0,768	0,471	-0,434
		2	0,83	-0,482	0,871	0,092
		3	1,34	0,422	0,138	0,896
S(7)	1,19	1	0,92	0,568	0,484	-0,666
		2	1,00	-0,476	0,853	0,215
		3	1,66	0,672	0,195	0,715
S(8)	1,46	1	0,84	0,801	0,000	0,599
		2	1,35	0,000	1,000	0,000
		3	2,18	-0,599	0,000	0,801

Quadrate mit den sechs Metallagen, isotropen Temperaturfaktoren und den 990 stärksten Reflexen ($F_{\text{obs}} > 100,0$) senkten den R -Wert auf 24,5%. Eine Fourier- und Differenz-Fouriersynthese zeigte fünf der acht Schwefellagen, und mit einigen Verfeinerungszyklen sank der R -Wert auf 10,6%. Einer weiteren Differenz-Fouriersynthese konnten die restlichen drei S-Lagen entnommen werden. Mit isotropen Temperaturfaktoren und allen beobachteten Reflexen erhielten wir einen R -Wert von 6,0%. Nun wurden anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt und mit den 2130 beobachteten Reflexen auf 4,1% verfeinert. Für alle unabhängigen Reflexe ergibt sich ein R -Wert von 5,5%. Wegen der hohen anomalen Streuung der Pb-Atome ($\Delta f' = 4$, $\Delta f'' = 10-9$) wurde zusätzlich durch eine erweiterte Strukturformel der anomale Streuanteil berücksichtigt. Einige Verfeinerungszyklen mit den beobachteten Reflexen ergaben einen R -Wert von 3,8%. Die endgültigen Parameter sind in Tab. 2 zusammengestellt. Tab. 3 enthält die mit diesen Parametern berechneten F_o - und F_c -Werte. Die Hauptachsen der Temperaturellipsoide sind in Tab. 4 aufgeführt.

Beschreibung der Struktur

Die Atomabstände und Bindungswinkel sind in den Tab. 5 und 6 zusammengestellt. Fig. 1 zeigt eine Projektion der Fülöppitstruktur $\parallel b$. Die Koordinationspolyeder um die Metallatome sind in Fig. 2, diejenigen um die Schwefelatome in Fig. 3 dargestellt.

Der Fundamentbereich (\equiv asymmetrische Einheit) des Fülöppits enthält 14 Atome. Pb(1), in spezieller Lage auf der zweizähligen Achse,

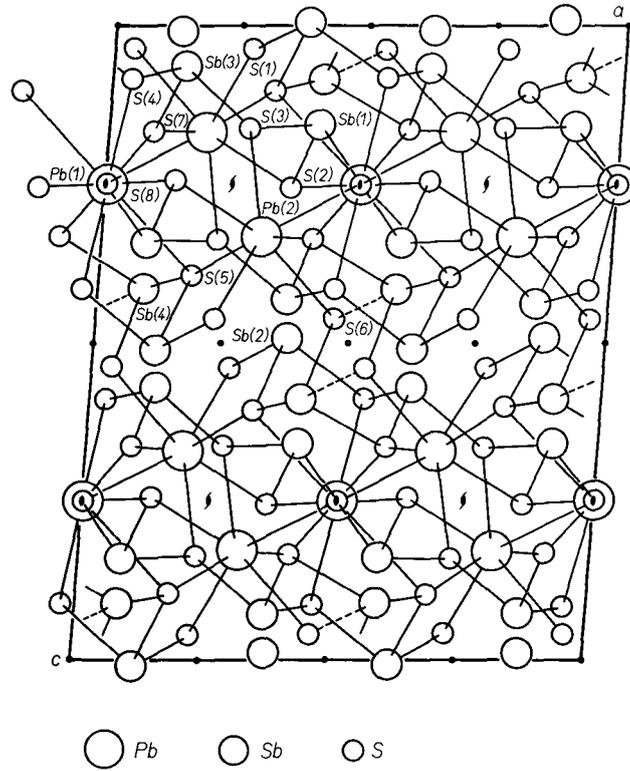
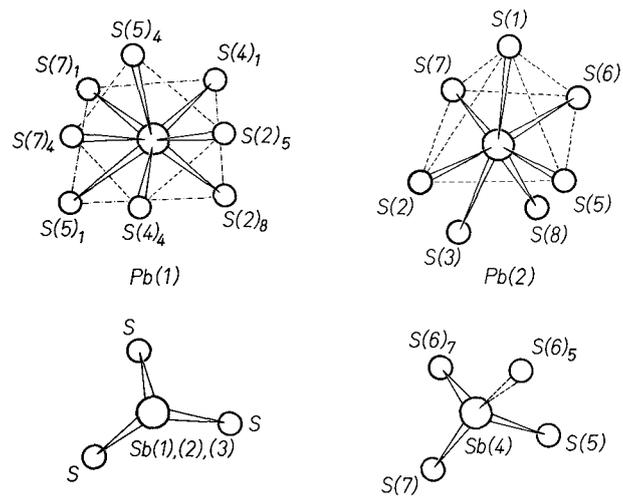
Fig. 1. Projektion der Struktur des Fülöppits $\parallel b$ 

Fig. 2. Koordination der Pb- und Sb-Atome im Fülöppit

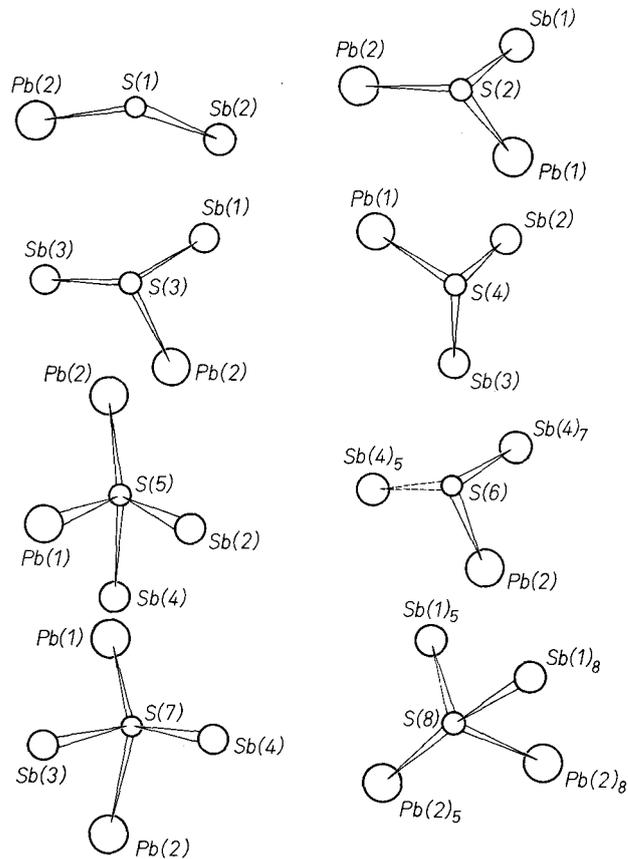


Fig. 3. Koordination der S-Atome im Fülöppit

besitzt eine sehr unregelmäßige Achter-Koordination, die sich als Antiwürfel (square antiprism) beschreiben läßt. $S(4)_4$, $S(7)_4$, $S(5)_4$ und $S(2)_5$ bilden die obere Basis und sind gegenüber der unteren Basis, die von $S(5)_1$, $S(7)_1$, $S(4)_1$, $S(2)_8$ gebildet wird, um ca. 40° verdreht. Die Abstände $[Pb(1)-S]$ liegen zwischen 2,830 und 3,679 Å; der Mittelwert beträgt 3,193 Å. Er ist vergleichbar mit dem Mittelwert von 3,12 Å anderer Achter-Koordinationen des Pb (NOWACKI, 1969). $Pb(1)$ von Fülöppit ist mit $Pb(1)$ (2,851–3,682 Å) von Plagionit (CHO und WUENSCH, 1974) oder mit dem fünften Pb von Semseyit (KOHATSU und WUENSCH, 1974) vergleichbar. $Pb(2)$, in allgemeiner Lage, ist von sieben S-Atomen umgeben. Dieses Polyeder läßt sich als verzerrtes Oktaeder beschreiben mit $S(2)$, $S(7)$, $S(6)$, $S(5)$ als Basis und $S(1)$ als Spitze; das andere Ende ist aufgespalten und von zwei S-Atomen,

S(3) und S(8), besetzt. Die Abstände variieren zwischen 2,766 und 3,314 Å; der Mittelwert beträgt 3,009 Å. Der Mittelwert anderer Siebener-Koordinationen des Pb beträgt 3,045 Å (NOWACKI, 1969). Pb(2) von Fülöppit ist analog zu Pb(2) von Plagionit (2,828–3,326 Å).

Die Sb-Atome, in allgemeiner Lage, besitzen die übliche trigonal-pyramidale Koordination mit mittleren (Sb–S)-Abständen von 2,467 bis 2,583 Å. Sie sind in recht guter Übereinstimmung mit dem (Sb–S)-Abstand für kovalente Bindung von 2,45 Å. Sb(4) ist noch von einem vierten S-Atom im Abstand von 2,864 Å umgeben. Alle anderen (Sb–S)-Abstände sind größer als 3,0 Å. Die mittleren Bindungswinkel für die Sb-Pyramiden liegen zwischen 88,92° und 92,92°.

Die Koordinationspolyeder um die acht S-Atome sind in Fig.3 dargestellt. S(1) ist von zwei Metallatomen umgeben. Die Bindung ist stark gewinkelt (98,74°). S(2), S(3) und S(4) sind dreifach koordiniert.

Tabelle 5. Atomabstände in Fülöppit

Pb(1)		Pb(2)	
S(2) ₈	2,830 ± 0,003 Å	S(1) ₈	2,766 ± 0,003 Å
S(2) ₅	2,830 ± 0,003	S(7) ₈	2,905 ± 0,003
S(4) ₄	2,939 ± 0,002	S(2) ₈	2,917 ± 0,003
S(4) ₁	2,939 ± 0,002	S(5) ₁	2,961 ± 0,003
S(7) ₄	3,323 ± 0,003	S(6) ₁	3,021 ± 0,003
S(7) ₁	3,323 ± 0,003	S(3) ₁	3,182 ± 0,003
S(5) ₄	3,679 ± 0,003	S(8) ₅	3,314 ± 0,002
S(5) ₁	3,679 ± 0,003	Mittel	3,009
Mittel	3,193		
Sb(1)		Sb(2)	
S(2) ₁	2,420 ± 0,003	S(5) ₇	2,477 ± 0,003
S(3) ₁	2,474 ± 0,003	S(1) ₂	2,524 ± 0,003
S(8) ₅	2,507 ± 0,003	S(4) ₆	2,567 ± 0,002
Mittel	2,467	Mittel	2,523
Sb(3)		Sb(4)	
S(3) ₁	2,482 ± 0,003	S(6) ₇	2,460 ± 0,003
S(7) ₁	2,485 ± 0,003	S(7) ₄	2,620 ± 0,003
S(4) ₁	2,491 ± 0,003	S(5) ₁	2,669 ± 0,003
Mittel	2,486	S(6) ₅	2,864 ± 0,003
		Mittel für	
		Koordinationszahl 3	2,583 Å
		Koordinationszahl 4	2,653 Å

Tabelle 5. (Fortsetzung)

	S(1)		S(2)
Sb(2) ₂	2,524 ± 0,003 Å	Sb(1) ₁	2,420 ± 0,003 Å
Pb(2) ₈	2,766 ± 0,003	Pb(1) ₅	2,830 ± 0,003
		Pb(2) ₈	2,917 ± 0,003
	S(3)		S(4)
Sb(1) ₁	2,474 ± 0,003	Sb(3) ₁	2,491 ± 0,003
Sb(3) ₁	2,482 ± 0,003	Sb(2) ₆	2,567 ± 0,002
Pb(2) ₁	3,182 ± 0,003	Pb(1) ₁	2,939 ± 0,002
	S(5)		S(6)
Sb(2) ₇	2,477 ± 0,003	Sb(4) ₇	2,460 ± 0,003
Sb(4) ₁	2,669 ± 0,003	Pb(2) ₁	3,021 ± 0,003
Pb(2) ₁	2,961 ± 0,003		
Pb(1) ₁	3,679 ± 0,003	Sb(4) ₅	2,864 ± 0,003
	S(7)		S(8)
Sb(3) ₁	2,485 ± 0,003	Sb(1) ₈	2,507 ± 0,003
Sb(4) ₄	2,620 ± 0,003	Sb(1) ₅	2,507 ± 0,003
Pb(2) ₈	2,905 ± 0,003	Pb(2) ₈	3,306 ± 0,002
Pb(1) ₁	3,323 ± 0,003	Pb(2) ₅	3,306 ± 0,002

Die trigonalen Pyramiden sind mehr oder weniger flach. So betragen die mittleren Bindungswinkel für S(2) 100,28°, für S(3) 117,12° und für S(4) 102,95°. Die Koordination von S(6) ist 2 + 1. Sb(4)₇ und Pb(2)₁ bilden die unter 105,47° gewinkelte Zweier-Koordination. Nimmt man den Abstand Sb(4)₅—S(6) von 2,864 Å noch als Bindung hinzu, so entsteht eine trigonale Pyramide mit einem mittleren Bindungswinkel von 97,93°. S(5) und S(7) besitzen Vierer-Koordination. Die Bindungen Sb(4)—S(5)—Pb(2) (163,35°) und Pb(2)—S(7)—Pb(1) (150,05°) sind nur schwach gewinkelt. Alle anderen Winkel liegen nahe bei 90°, so daß sich diese Koordination als verzerrtes, unvollständiges Oktaeder beschreiben läßt. S(8), in spezieller Lage auf der 2zähligen Achse, ist deformiert tetraedrisch von Sb(1) und Pb(2) umgeben. Der mittlere Tetraederwinkel beträgt 108,8°.

Der neben den Pb-Atomen strukturbestimmende Baustein des Fülöppits ist die Sb₈S₁₅-Gruppe, die in Fig. 4 dargestellt ist. Sie besteht aus zwei Sb₃S₆-Ringen, die über ein digyrisch-symmetrisches Sb₂S₃-Kettenstück miteinander zu einer endlichen Sb₈S₁₅-Gruppe verknüpft sind. Der Sb₃S₆-Ring wird von Sb(2), Sb(3) und Sb(4) mit

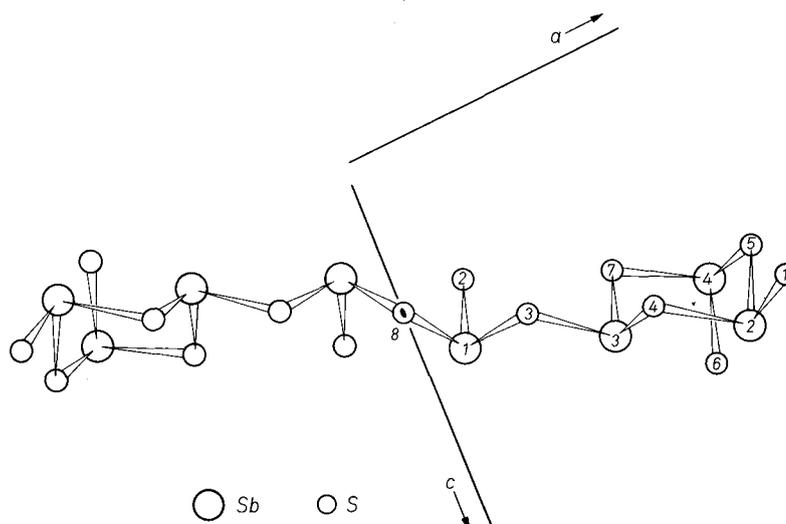
S(4), S(7), S(5) und S(1), S(6), S(3) aufgebaut. Das Sb_2S_3 -Kettenstück besteht aus zwei Sb(1), zwei S(2) und dem digyrischen S(8). Ring und Kettenstück sind über das S(3) untereinander verbunden. Diese Sb_8S_{15} -Gruppen werden über die Pb-Atome eng miteinander verknüpft. So verbindet Pb(1) zwei Ringe und ein Kettenstück und Pb(2) drei Ringe und zwei Kettenstücke miteinander. Die enge Verknüpfung gestattet Hohlräume im Gitter und Andeutungen von Schichten-

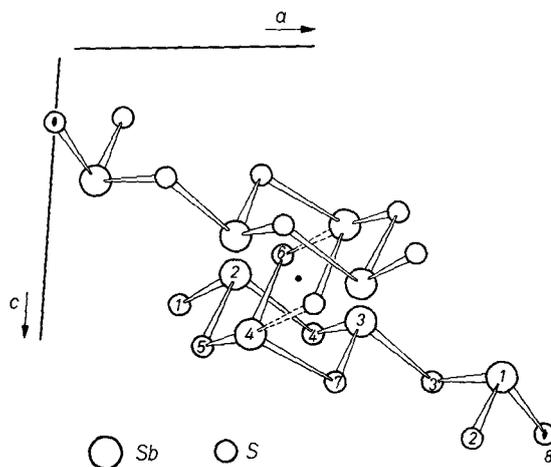
Tabelle 6. Bindungswinkel in Fülöppit

Pb(1)		Pb(2)	
S(2) ₈ -Pb(1)-S(2) ₅	85,87 ± 0,09 °	S(1) ₈ -Pb(2)-S(2) ₈	84,44 ± 0,08 °
-S(4) ₁	71,96 ± 0,09	-S(3) ₁	150,47 ± 0,09
-S(5) ₁	83,75 ± 0,07	-S(5) ₁	76,22 ± 0,08
S(2) ₅ -Pb(1)-S(4) ₄	71,96 ± 0,07	S(2) ₈ -Pb(2)-S(3) ₁	71,08 ± 0,09
-S(5) ₁	134,15 ± 0,11	-S(7) ₈	91,06 ± 0,08
S(4) ₄ -Pb(1)-S(7) ₄	70,54 ± 0,07	S(3) ₁ -Pb(2)-S(5) ₁	90,12 ± 0,08
-S(5) ₁	64,06 ± 0,07	-S(6) ₁	127,51 ± 0,10
S(4) ₁ -Pb(1)-S(5) ₁	125,72 ± 0,08	-S(7) ₈	112,81 ± 0,06
-S(7) ₁	70,54 ± 0,08	-S(8) ₅	61,15 ± 0,05
S(7) ₄ -Pb(1)-S(5) ₁	64,38 ± 0,08	S(5) ₁ -Pb(2)-S(6) ₁	86,30 ± 0,08
-S(5) ₄	75,92 ± 0,06	S(6) ₁ -Pb(2)-S(8) ₅	71,16 ± 0,04
S(7) ₁ -Pb(1)-S(5) ₄	64,38 ± 0,06	S(7) ₈ -Pb(2)-S(8) ₅	82,80 ± 0,09
-S(5) ₁	75,92 ± 0,07		
S(5) ₄ -Pb(1)-S(5) ₁	132,68 ± 0,08		
Sb(1)		Sb(2)	
S(2) ₁ -Sb(1)-S(3) ₁	98,69 ± 0,10	S(5) ₇ -Sb(2)-S(1) ₂	90,07 ± 0,10
S(2) ₁ -Sb(1)-S(8) ₅	96,91 ± 0,09	S(5) ₇ -Sb(2)-S(4) ₆	89,94 ± 0,09
S(3) ₁ -Sb(1)-S(8) ₅	83,17 ± 0,09	S(1) ₂ -Sb(2)-S(4) ₆	96,44 ± 0,08
Mittel	92,92	Mittel	92,15
Sb(3)		Sb(4)	
S(3) ₁ -Sb(3)-S(7) ₁	89,53 ± 0,09	S(6) ₇ -Sb(4)-S(7) ₄	90,09 ± 0,09
S(3) ₁ -Sb(3)-S(4) ₁	92,30 ± 0,09	-S(5) ₁	86,61 ± 0,10
S(7) ₁ -Sb(3)-S(4) ₁	93,66 ± 0,09	S(7) ₄ -Sb(4)-S(5) ₁	90,05 ± 0,09
Mittel	91,83	S(6) ₇ -Sb(4)-S(6) ₅	82,05 ± 0,09
		S(7) ₄ -Sb(4)-S(6) ₅	87,72 ± 0,08
		S(5) ₁ -Sb(4)-S(6) ₅	168,43 ± 0,39
		Mittel für	
		Koordinationszahl 3	88,92 °
		Koordinationszahl 4	100,52 °

Tabelle 6. (Fortsetzung)

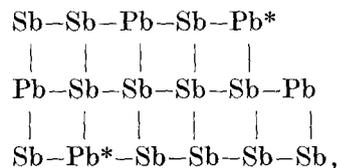
S(1)	S(2)
Sb(2) ₂ -S(1)-Pb(2) ₈ 98,74 ± 0,09 °	Sb(1) ₁ -S(2)-Pb(1) ₅ 102,29 ± 0,09 °
	Sb(1) ₁ -S(2)-Pb(2) ₈ 101,63 ± 0,08
	Pb(1) ₅ -S(2)-Pb(2) ₈ 96,92 ± 0,10
S(3)	S(4)
Sb(1) ₁ -S(3)-Sb(3) ₁ 104,63 ± 0,12	Sb(3) ₁ -S(4)-Sb(2) ₈ 101,01 ± 0,10
Sb(1) ₁ -S(3)-Pb(2) ₁ 103,72 ± 0,08	Sb(3) ₁ -S(4)-Pb(1) ₁ 97,77 ± 0,08
Sb(3) ₁ -S(3)-Pb(2) ₁ 143,01 ± 0,12	Sb(2) ₆ -S(4)-Pb(1) ₁ 110,08 ± 0,09
S(5)	S(6)
Sb(2) ₇ -S(5)-Sb(4) ₁ 101,63 ± 0,10	Sb(4) ₇ -S(6)-Pb(2) ₁ 105,47 ± 0,09
-Pb(2) ₁ 94,84 ± 0,10	Sb(4) ₇ -S(6)-Sb(4) ₅ 97,95 ± 0,10
-Pb(1) ₁ 92,32 ± 0,09	Sb(4) ₅ -S(6)-Pb(2) ₁ 90,36 ± 0,08
Sb(4) ₁ -S(5)-Pb(2) ₁ 163,35 ± 0,34	
-Pb(1) ₁ 96,82 ± 0,09	
Pb(2) ₁ -S(5)-Pb(1) ₁ 79,96 ± 0,08	
S(7)	S(8)
Sb(3) ₁ -S(7)-Sb(4) ₄ 100,24 ± 0,08	Sb(1) ₈ -S(8)-Sb(1) ₅ 100,56 ± 0,16
-Pb(2) ₈ 103,10 ± 0,08	-Pb(2) ₈ 99,39 ± 0,02
-Pb(1) ₁ 88,63 ± 0,09	-Pb(2) ₅ 110,21 ± 0,03
Sb(4) ₄ -S(7)-Pb(2) ₈ 98,04 ± 0,09	Sb(1) ₅ -S(8)-Pb(2) ₈ 110,21 ± 0,03
-Pb(1) ₁ 106,97 ± 0,09	-Pb(2) ₅ 99,39 ± 0,02
Pb(2) ₈ -S(7)-Pb(1) ₁ 150,05 ± 0,05	Pb(2) ₈ -S(8)-Pb(2) ₅ 133,11 ± 0,14

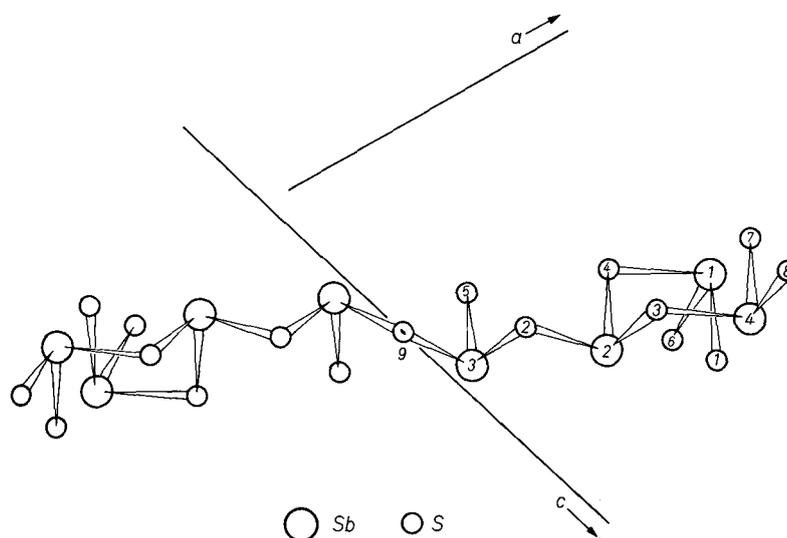
Fig. 4. Die Sb₈S₁₅-Gruppe im Fülöppit

Fig. 5. Zwei zentrosymmetrische, halbe Sb_8S_{15} -Gruppen

bildung, hingegen keine ausgezeichnete Spaltbarkeit, wie sie die anderen Sulfosalze der Plagionitgruppe aufweisen. Eine zusätzliche Stabilisierung der Ringe wird vermutlich durch den etwas längeren Abstand $[Sb(4)-S(6)]$ von 2,864 Å erreicht, der in Fig. 5 gestrichelt gezeichnet ist. Betrachtet man diesen etwas größeren Abstand noch als Bindung, so werden aus den endlichen Sb_8S_{15} -Baugruppen unendliche Ketten. Der Fülöppit gehört in der Klassifikation der Sulfosalze von NOWACKI (1968, 1969, 1970) mit einem Verhältnis von $S:Sb = \varphi = 1,9$ zur Gruppe V mit $1 < \varphi < 2$. Die Klassifikation unterscheidet zwischen endlichen Gruppen ($V.a_1$) und unendlichen Ketten ($V.a_2$). Der Fülöppit läßt sich hier nicht eindeutig einordnen, sondern scheint ein Grenzfall zu sein.

Die Fülöppitstruktur weist PbS-ähnliche Bezirke in Ebenen $\parallel(\bar{1}12)$ auf. Es sind beinahe geradlinige Kettenstücke $Pb-S-Sb-S-Sb-S$ ungefähr parallel $[120]$ vorhanden; die Bezirke bestehen aus $4 + 5$ „Würfeln“* (im allgemeinen mit 1 Pb-, 3 Sb- und 4 S-Ecken, außer einem, der 2 Pb, 2 Sb und 4 S-Ecken hat), gemäß folgendem Schema parallel aneinandergelagert



Fig. 6. Die Sb_8S_{17} -Gruppe im Plagionit

wobei die Pb^* allerdings *sehr* große Verzerrungen der „Würfel“ verursachen, so daß die „ PbS -Ähnlichkeit“ hier schon etwas gezwungen erscheint.

Die Beschreibung der Strukturen komplizierter Sulfosalze, zur Hauptsache als aus PbS - oder Sb_2S_3 -ähnlichen Bereichen bestehend, erscheint uns aber wenig sinnvoll, da diese Konzeption für die Ermittlung neuer Strukturen nicht weiterhilft, im Gegensatz zu unserer allgemeinen Klassifikation, welche Anregungen für die Berücksichtigung der verschiedenen, theoretisch ableitbaren, Verknüpfungsmöglichkeiten von (As-, Sb-, Bi-) Pyramiden gibt.

Ein Vergleich der Struktur des Fülöppits mit derjenigen des Plagionits zeigt, daß auch bei diesem eine dem Fülöppit sehr ähnliche Baugruppe, die Sb_8S_{17} -Gruppe, existiert. Sie ist in Fig. 6 dargestellt. Die beiden zusätzlichen S-Atome werden eingeführt, indem je ein Sb_3S_6 -Ring aufgebrochen wird. Zwei etwas längere (Sb—S)-Abstände, nämlich $Sb(1)–S(7) = 2,92 \text{ \AA}$ und $Sb(4)–S(1) = 3,03 \text{ \AA}$, stabilisieren vermutlich die aufgebrochenen Ringe. Das Sb_2S_3 -Kettenstück bleibt unverändert. Die mittleren (Sb—S)-Abstände der SbS_3 -Pyramiden, welche die Sb_8S_{17} -Gruppe aufbauen, betragen für $Sb(1)$ $2,63 \text{ \AA}$, für $Sb(2)$ $2,51 \text{ \AA}$, für $Sb(3)$ $2,64 \text{ \AA}$ und für $Sb(4)$ $2,52 \text{ \AA}$.

Ein weitergehender Strukturvergleich der Sulfosalze der Plagionitgruppe kann erst gemacht werden, wenn die verfeinerten Strukturen

von Plagionit und Semseyit vorliegen und wenn die Struktur des Heteromorphits im Detail bekannt ist (vorläufige Mitteilung EDENHARTER und NOWACKI, 1975).

Die Berechnungen wurden auf der IBM 370 der BEDAG, Bern, mit Hilfe einer in PL/1 geschriebenen Programmbibliothek von P. ENGEL, Bern, ausgeführt. Das Block-Matrix-Programm für anomale Streuung schrieb T. ITO (vormals Bern).

Wir sind Herrn Dr. GABE (Ottawa) für einen Heteromorphitkristall und Privatdozent Dr. P. ENGEL für verschiedene Hilfe sehr zu Dank verpflichtet. Die Untersuchung wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.516.71) und von der Stiftung Entwicklungsfonds Seltene Metalle unterstützt, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Anhang

Nach Beendigung dieser Arbeit erschien ein Abstract von NUFFIELD (1974), der die Struktur von Fülöppit ebenfalls bestimmt hat. NUFFIELD teilt die Struktur formal in einen Komplex $Pb_2Sb_4S_6$ und einen anderen $PbSb_4S_9$ auf.

Literatur

- SEUNG-AM CHO and B. J. WUENSCH (1970), Crystal chemistry of the pligionite group. *Nature* [London] **225**, 444–445.
- SEUNG-AM CHO and B. J. WUENSCH (1974), The crystal structure of pligionite, $Pb_5Sb_8S_{17}$, the second member in the homologous series $Pb_{3+2n}Sb_8S_{15+2n}$. *Z. Kristallogr.* **139**, 351–378.
- A. EDENHARTER und W. NOWACKI (1974), Die Kristallstruktur von Fülöppit. *N. Jahrb. Min., Monatsh.*, 92–94.
- A. EDENHARTER und W. NOWACKI (1975), Die Kristallstruktur von Heteromorphit. *N. Jahrb. Min., Monatsh.*, 193–195.
- I. DE FINALY and S. KOCH (1929), Fülöppite, a new Hungarian mineral of the pligionite group. *Min. Mag.* **22**, 179–184.
- J. L. JAMBOR (1969), Sulphosalts of the pligionite group. *Min. Mag.* **37**, 442–446.
- W. A. KLJACHIN, A. A. GODOWIKOW und E. G. JAGOPHAROWA (1969), [Hydrothermale Synthese von Blei-Antimonsulfosalzen]. *Eksper. Issl. Mineralogii* (1968–1969). *Akad. Nauk SSSR, Sib. Otdel., Inst. Geol., Geofisiki, Nowosibirsk*, 50–57.
- J. J. KOHATSU and B. J. WUENSCH (1974), Semseyite ($Pb_9Sb_8S_{21}$) and the crystal chemistry of the pligionite group, $Pb_{3+2n}Sb_8S_{15+2n}$. *Amer. Crystallogr. Assoc. Spring Meeting, March 24–28, Univ. of California, Program and Abstracts*, B6, p. 40.
- W. NOWACKI (1968), Zur Kristallchemie und Klassifikation der Sulfosalze. *Z. Kristallogr.* **128**, 427–428.
- W. NOWACKI (1969), Zur Klassifikation und Kristallchemie der Sulfosalze. *Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt.* **49**, 109–156.

- W. NOWACKI (1970), Zur Klassifikation der Sulfosalze. *Acta Crystallogr.* **B26**, 286–289.
- E. W. NUFFIELD (1946), Studies of mineral sulpho-salts: XII. Fülöppite and zinckenite. *Univ. Toronto Studies, Geol. Ser.* **50**, 49–62.
- E. W. NUFFIELD (1974), The crystal structure of fülöppite ($\text{Pb}_3\text{Sb}_8\text{S}_{15}$). *Amer. Crystallogr. Assoc., Summer Meeting, August 18–23, Pennsylvania State University, Program and Abstracts, R. 6*, p. 270.
- E. W. NUFFIELD and M. A. PEACOCK (1945), Studies of mineral sulpho-salts: VIII. Plagionite and semseyite. *Univ. Toronto Studies, Geol. Ser.* **49**, 17–39.
- L. J. SPENCER (1899), Plagionite, heteromorphite and semseyite as members of natural group of minerals. *Min. Mag.* **12**, 55–68.
- H. STRUNZ (1970), *Mineralogische Tabellen*. 5. Aufl., S. 148. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.