

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 = $\exp(-h^2B_{11} + k^2B_{22} + lk^2B_{33} + hk^2B_{12} + kl^2B_{23} + khl^2B_{13})$]

	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	$2B_{12}$	$2B_{13}$	$2B_{23}$
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 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,

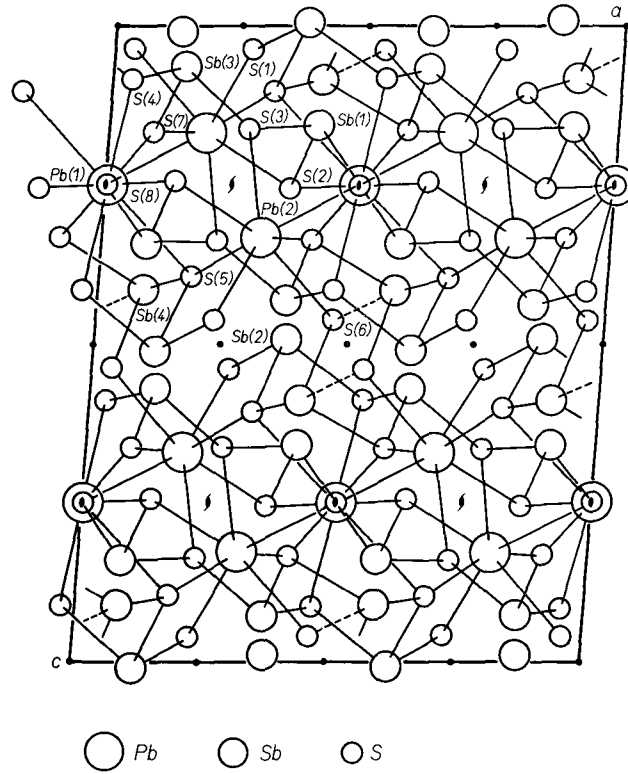
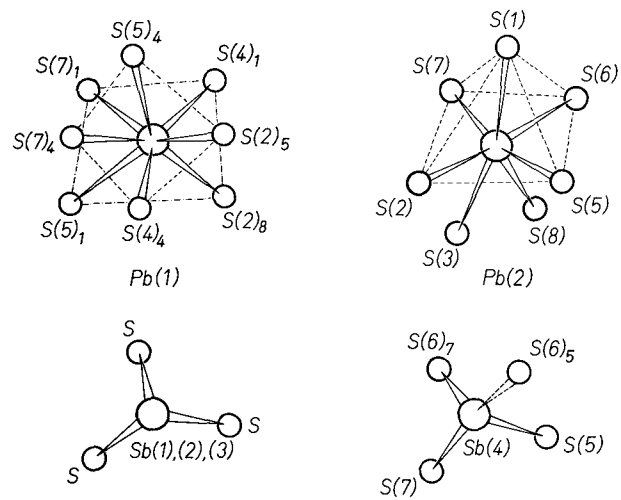
Fig. 1. Projektion der Struktur des Fülöppits $\parallel b$ 

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

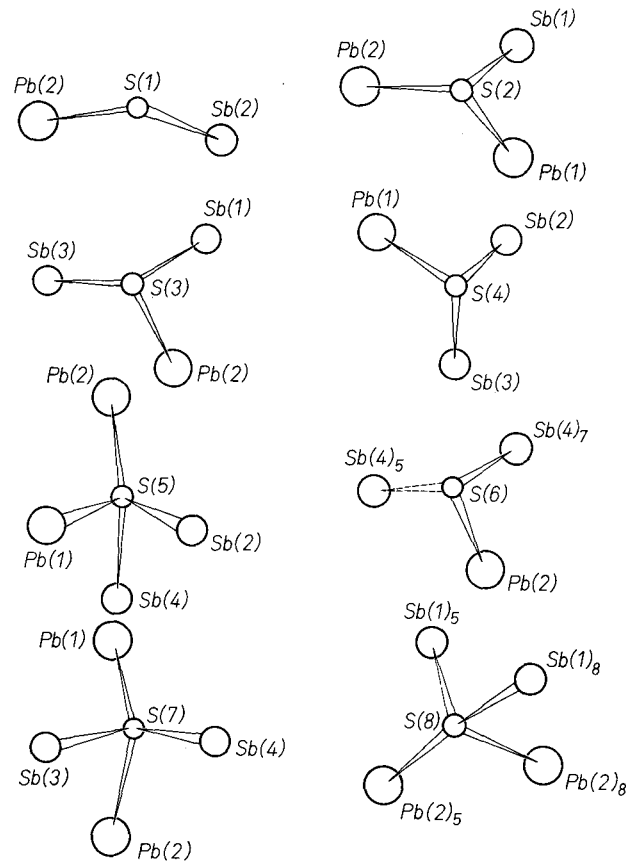


Fig. 3. Koordination der S-Atome im Fülöppit

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

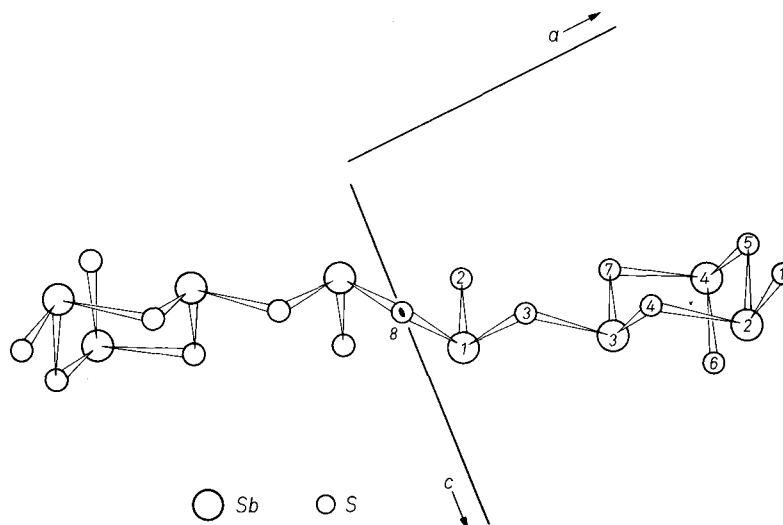
S(4), S(7), S(5) und S(1), S(6), S(3) aufgebaut. Das Sb_2S_3 -Kettenstück besteht aus zwei Sb(1), zwei S(2) und dem digyrischen S(8). Ring und Kettenstück sind über das S(3) untereinander verbunden. Diese Sb_8S_{15} -Gruppen werden über die Pb-Atome eng miteinander verknüpft. So verbindet Pb(1) zwei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

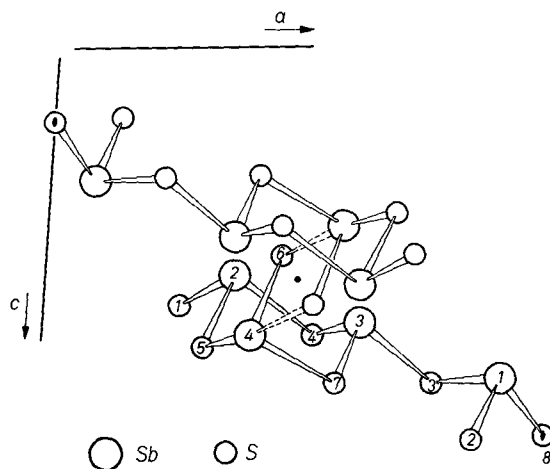
Tabelle 6. Bindungswinkel in Fülöppit

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)

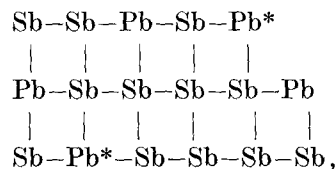
S(1)	S(2)
Sb(2) ₂ -S(1)-Pb(2) ₈ 98,74 ± 0,09 °	Sb(1) ₁ -S(2)-Pb(1) ₅ 102,29 ± 0,09 °
	Sb(1) ₁ -S(2)-Pb(2) ₈ 101,63 ± 0,08
	Pb(1) ₅ -S(2)-Pb(2) ₈ 96,92 ± 0,10
S(3)	S(4)
Sb(1) ₁ -S(3)-Sb(3) ₁ 104,63 ± 0,12	Sb(3) ₁ -S(4)-Sb(2) ₈ 101,01 ± 0,10
Sb(1) ₁ -S(3)-Pb(2) ₁ 103,72 ± 0,08	Sb(3) ₁ -S(4)-Pb(1) ₁ 97,77 ± 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

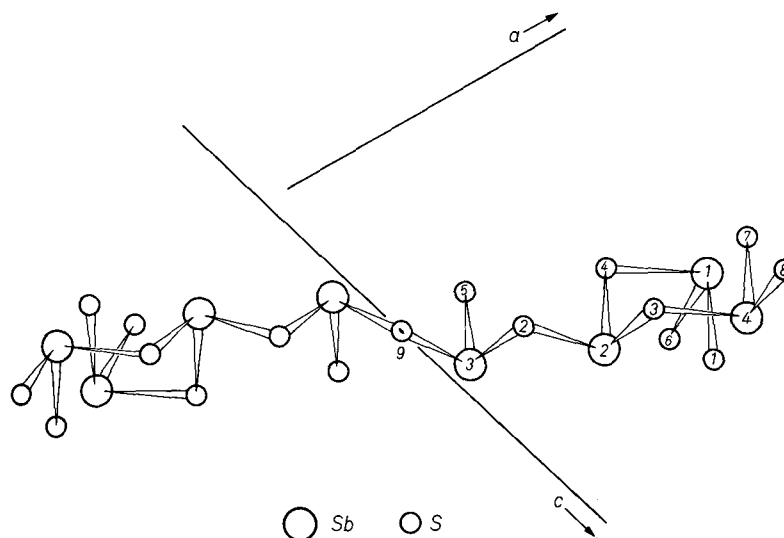
Fig. 4. Die Sb₈S₁₅-Gruppe im Fülöppit

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.