

Strukturelle und morphologische Zusammenhänge bei Erzen vom Formeltyp ABC_2 .

I. Die Struktur von Wolfsbergit $CuSbS_2$ und Emplektit $CuBiS_2$ und deren Beziehungen zu der Struktur von Antimonit Sb_2S_3 .

Mitteilungen aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie der
Universität Leipzig, Nr. 327.

Von

Wilhelm Hofmann in Leipzig.

(Mit 5 Textfiguren.)

Wolfsbergit (Kupferantimonglanz, Chalkostibit) und Emplektit (Kupferwismutglanz), beides seltene Mineralien, kristallisieren in der rhombisch holoedrischen Kristallklasse. Über ihre kristallographischen Beziehungen liegen, trotz manchen diesbezüglichen Überlegungen, keine einheitlichen Angaben vor. Eine strukturelle Untersuchung erschien daher von Interesse.

Das weitergehende Ziel dieser und der folgenden Arbeit war, Beiträge zu liefern zu der Kristallchemie der Sulfosalze des Arsens, Antimons und Wismuts.

Nur eine diesbezügliche Strukturbestimmung — des Tetraedrits Cu_3SbS_3 durch F. Machatschki (17, 18) — ist dem Verfasser bekannt geworden. Eine systematische Untersuchung des für unsere Kenntnis von den Erzen so wichtigen Gebietes nach kristallstrukturellen Gesichtspunkten erscheint sehr erwünscht.

I. Material.

Wolfsbergitkristalle (Fig. 1) sind tafelig nach der Basis, die zugleich Spaltfläche ist, und gestreckt nach der b -Achse. Die Flächen dieser Zone sind horizontal gestreift (12).

Die Untersuchung wurde durchgeführt mit einem aus der Mineralogischen Sammlung der Bergakademie Freiberg entnommenen Kristallfragment von Guadiz, Spanien, das der Arbeit von Breithaupt (12) aus dem Jahre 1857 entstammt¹⁾, sowie mit einem Kristall von Rar

¹⁾ Nr. 5629 G. 8,4 der Freiburger Sammlung.

eb Anz (Marokko) (31). Letzterer war bis in eine Tiefe von rund $\frac{1}{2}$ mm in Kupferlasur umgewandelt, erwies sich aber nach Abschleifen dieser Schicht als einheitlich. Ferner stand mir das von H. Laspeyres (16) untersuchte Originalmaterial von Wolfsberg (Harz) aus dem Mineralogischen Institut der Universität Bonn zur Verfügung. Das Vorkommen von Wolfsberg wurde durch H. Rose, das von Guadiz durch Th. Richter analysiert (5, 12). Die Analysen stimmen gut auf die angegebene chemische Formel. Analysen von marokkanischen Kristallen sind dem Verfasser nicht bekannt geworden, doch zeigte die Röntgenuntersuchung Identität mit den anderweitigen Vorkommen.

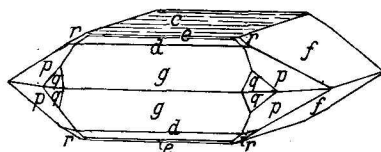


Fig. 1. Wolfsbergit von Wolfsberg nach Laspeyres (16).

<i>c</i>	<i>e</i>	<i>d</i>	<i>g</i>	<i>f</i>	<i>p</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	Bezeichnung in Figur
(004)	(3.0.14)	(102)	(101)	(016)	(327)	(413)	(118)	(<i>h k l</i>)
(004)	(307)	(101)	(201)	(011)	(6.12·7)	(863)	(134)	(<i>h'k'l'</i>)

Die Indizes (*h'k'l'*) entsprechen der Aufstellung von Penfield, (*hkl*) den röntgenographisch gefundenen Achsen.

Erläuterung: Die Figur gibt den gewöhnlichen Habitus der Wolfsbergitkristalle wieder und ist wichtig wegen der später erörterten Beziehungen zwischen Morphologie und Struktur.

Emplektitkristalle (12) sind nadelig nach der *b*-Achse. Die Flächen dieser Zone, unter denen die Basis, ebenfalls Spaltfläche, vorherrscht, sind horizontal gestreift. Zur Röntgenuntersuchung wurden zwei Kristallnadeln aus Grube Himmelfahrt, Freiberg¹⁾, sowie einige Spaltstückchen aus einer Stufe von Schwarzenberg verwendet. Letzteres Vorkommen wurde von R. Schneider (5, 12) analysiert.

II. Kristallsystem.

Ein Kristall von Emplektit wurde auf dem Fedorowtisch, ungefähr parallel einer Drehachse, befestigt und senkrecht zur Nadelachse durch-

¹⁾ Nr. 5638 E. 2,2 der Freiburger Sammlung.

strahlt (28). Das Lauediagramm war symmetrisch in bezug auf die Ebene senkrecht zur Nadelrichtung, (010). Die Orientierung der Zone ($h0l$) gegenüber dem Röntgenstrahl wurde durch Auswertung des Diagrammes festgestellt. Durch Drehen des Fedorowtisches um die der Nadelrichtung parallele Achse wurde die c -Achse des Kristalles in die Durchstrahlungsrichtung eingestellt. Dadurch wurde das Vorhandensein einer zweiten Symmetrieebene, (100), und damit die Zugehörigkeit zum rhombischen Kristallsystem sichergestellt. Für Wolfsbergit erübrigte sich diese Feststellung, da hier umfangreiche kristallographische Messungen vorliegen (12) und die monochromatischen Aufnahmen, vor allem nach der Weißenbergmethode, zum gleichen Ergebnis führten. Auch das optische Verhalten im auffallenden Lichte (29) steht hiermit in Übereinstimmung.

III. Elementarzelle.

Die Vermessung der Elementarzelle geschah mittels der Schieboldschen Schwenkmethode bei gleichzeitiger Verwendung von Kalkspat oder Gips als Vergleichssubstanz, wodurch sich eine Genauigkeit von rund 0,2% erzielen läßt (26). Da nur in einigen Fällen die notwendigen äußeren Flächen als Wachstumsflächen vorhanden waren oder angeschliffen werden konnten, wurde auch die Weißenbergmethode zur genaueren Bestimmung der Netzebenenabstände herangezogen¹⁾. Die durch die endliche Größe des Kristalles verursachte Linienverschiebung macht sich am meisten bei niedrigen Glanzwinkeln bemerkbar, während sie für den Fall der vollkommenen Rückstrahlung ($\alpha \rightarrow 90^\circ$) verschwindet. Es wurden daher sehr kleine Kriställchen, mit einem Durchmesser von weniger als 1 mm verwendet und nur Glanzwinkel über 30° zur Auswertung herangezogen. Der Radius der Weißenbergkassette betrug 5,73 cm. Um Fehler der Kamera zu eliminieren, wurde eine Eichaufnahme mit einem 0,2 mm dicken Steinsalzstäbchen gemacht und für die verschiedenen Punkte des zweidimensionalen Filmes die Korrektur berechnet. Die Genauigkeit der Methode richtet sich vor allem nach der Dicke des verwendeten Kristalles und wird ebenfalls mit rund 0,2% angesetzt. Das Ergebnis der Messungen findet sich in Tab. I u. II.

1) Die Anregung hierzu verdanke ich Herrn Professor Dr. E. Schiebold. Die vorgeschlagene vollkommene Form des Verfahrens — Bestäubung des ganzen Kristalles mit einer geeigneten Vergleichssubstanz — konnte vorläufig in Anbetracht der Kostbarkeit des Materiales nicht angewendet werden.

Tabelle I.
Netzebenenabstände in Å.

Schwenkmethode: *Mo-K*-Strahlung, Weißenbergmethode: *Cu-K*-Strahlung.
Wolfsbergit, Wolfsberg.

d_{100}		d_{010}		d_{001}	
6,00 ₉	6,00 ₈ (Weißenb.)	3,78 ₇	3,78 ₄ (Schwenkmeth.)	14,43 ₈	14,43 ₃ (Schwenkmeth.)
6,00 ₆		3,78 ₂		14,42 ₃	
		3,78 ₄		14,43 ₈	
				14,49 ₅	14,47 ₉ (Weißenb.)
				14,46 ₅	
				14,47 ₈	
Wolfsbergit, Guadiz.					
				14,44 ₁	14,45 ₃ (Schwenkmeth.)
				14,48 ₄	
				14,42 ₃	
				14,44 ₂	
				14,47 ₆	
Emplektit, Schwarzenberg.					
6,12 ₄	6,12 ₅ (Weißenb.)	3,88 ₀	3,89 ₀ (Weißenb.)	14,50 ₈	14,51 ₂ (Weißenb.)
6,12 ₅		3,90 ₀		14,51 ₅	
Emplektit, Himmelfahrt.					
6,12 ₃	6,12 ₃ (Weißenb.)				
6,12 ₃					
6,12 ₇					
6,11 ₉					

Tabelle II.

Gitterkonstanten von Wolfsbergit (Wolfsberg) und
Emplektit (Schwarzenberg).

$a_0 \pm 0,01$	$b_0 \pm 0,01$	$c_0 \pm 0,03$	
6,00 ₈ Å	3,78 ₄ Å	14,45 ₆ Å	Wolfsbergit
6,12 ₅	3,89 ₀	14,51 ₂	Emplektit

Schichtlinienaufnahmen um die drei Achsen, von Emplektit und Wolfsbergit, ergaben auch bei langer Belichtungszeit keine Zwischenschichtlinien, so daß kein Grund vorliegt, eine größere als die ange-

gebene Elementarzelle anzunehmen. Es wird unten gezeigt werden, daß die Kupfer- und Antimon(Wismut-)atome Gitter mit ungefähr zentrierten Flächen (100) bilden. Die Intensitäten der Reflexe (hkl), für welche $k + l$ ungerade, sind daher vor allem der Wirkung des Schwefels zuzuschreiben und erreichen nur einen mäßigen Betrag; doch lassen auch sie sich ausnahmslos auf Grund der angegebenen Gitterkonstanten indizieren.

Das röntgenographisch bestimmte Achsenverhältnis von Wolfsbergit ist $a:b:c = 1,588:1:3,820$. Das von Penfield für Kristalle von Huanchaca (25) angegebene kristallographische Achsenverhältnis geht nach Vergrößerung von a um das Dreifache, von c um das Sechsfache, über in $a:b:c = 1,5936:1:3,8373$; die Messungen von Laspeyres an Kristallen von Wolfsberg führen in gleicher Weise zu dem Achsenverhältnis $1,5849:1:3,8184$, das mit dem röntgenographisch gefundenen sehr gut übereinstimmt. Die der Aufstellung von Penfield entsprechenden Indizes ($h'k'l'$) sind demnach zu ersetzen durch $h = 3h'$, $k = k'$, $l = 6l'$. Dadurch wird eine bemerkenswerte Vereinfachung der Indizes erzielt. In 5 von 32 Fällen (12) ergeben sich dagegen komplizierte Symbole, nämlich (9·5·24), (12·7·24), (12·7·30), (12·7·36), (3·0·14). Sie sind wahrscheinlich durch einfachere Indizes zu ersetzen.

Für Emplektit erhält man aus den röntgenographischen Daten das Achsenverhältnis $a:b:c = 1,573:1:3,729$. Das kristallographische Achsenverhältnis Weisbachs (12) führt nach Vergrößerung von a um das $\frac{12}{5}$ -fache, von c um das Sechsfache zu den Werten $a:b:c = 1,563:1:3,7536$. Die Transformationsformel lautet $h = 12h'$, $k = 5k'$, $l = 30l'$. Auch hier tritt durch Ausführung der Transformation eine Vereinfachung der Indizes ein, wenn man die 3 (von 40) Flächensymbole (4·0·15), (405), (14·0·5) umwandelt in (104), (101)¹?, (301)¹. Die kristallographischen Messungen an Emplektit stehen infolge der Seltenheit des Materiales und der stärker hervortretenden Kombinationsstreifung der Zone {010} an Genauigkeit hinter den Messungen an Wolfsbergit und hinter den röntgenographischen Messungen zurück, wodurch sich die verschiedenen angeführten Unstimmigkeiten erklären.

Die schon früher von einigen Forschern vermutete Isomorphie von Wolfsbergit und Emplektit wird durch die röntgenographischen Messungen erwiesen. In der Elementarzelle sind vier Moleküle $CuSbS_2$, bzw. $CuBiS_2$, enthalten. Mit dieser Zahl und den oben angegebenen Gitterkonstanten berechnet man die Dichte von Wolfsbergit und Emplektit zu 5,010, bzw. 6,429 ($m_H = 1,65 \cdot 10^{-24} g$). In der Literatur finden sich die Werte 4,8 — 5,0, bzw. 6,3 — 6,5²).

1) Die Winkel werden von Weisbach im allgemeinen nur auf $\frac{1}{4}^\circ$ genau angegeben, so daß die Abweichungen der für die umgewandelten Indizes berechneten Daten von den beobachteten innerhalb der Fehlergrenzen der Messung liegen. Die Abweichungen sind zum Teil geringer als bei Weisbach.

2) Der von Weisbach »versuchsweise« bestimmte Wert von 5,48 dürfte falsch sein. Das Material enthielt rund 30% Quarz (32).

IV. Raumgruppe und Strukturdiskussion.

Bei der Seltenheit des Materiales und der geringen Zahl der äußerlich erkennbaren kristallographischen Elemente bereitete die Einstellung der Präparate für Röntgenaufnahmen naturgemäß gewisse Schwierigkeiten, sie ließ sich aber in allen Fällen einwandfrei durchführen, so daß die Richtigkeit der Indizierung der Diagramme außer jedem Zweifel steht.

Weißbergtaufnahmen mit Kupfer- oder Molybdänstrahlung der je drei Prismenzonen von Wolfsbergit (Guadiz) und Emplektit, ferner Schwenkaufnahmen nach E. Schiebold mit *Mo*-Strahlung von Wolfsbergit (Rar eb Anz): (100) um *b*, *c*; (010) um *c*, *a*; von Wolfsbergit (Guadiz): (001) um *a*, mit einem Schwenkbereich von 30°, lieferten folgendes Ergebnis:

- (0*kl*): ausgelöscht, wenn *k* + *l* ungerade,
- (*h*0*l*): keine gesetzmäßigen Auslöschungen beobachtet,
- (*hk*0): ausgelöscht, wenn *h* ungerade,
- (*hkl*): keine gesetzmäßigen Auslöschungen beobachtet.

Hieraus resultiert für Wolfsbergit und Emplektit die einfach rhombische Translationsgruppe, als wahrscheinlichste Raumgruppen ergeben sich C_{2v}^9 und V_h^{16} , wobei

$$(100)_4, (100)_4 \text{ Gleitspiegelebenen, Gleitkomponente } \frac{b}{2} + \frac{c}{2},$$

$$(001)_4, (001)_4 \text{ Gleitspiegelebenen, Gleitkomponente } \frac{a}{2}.$$

Die Raumgruppe V_h^{16} geht aus der Raumgruppe C_{2v}^9 hervor, wenn man zu dieser Spiegelebenen (010)₄, (010)₄ hinzufügt.

Verfasser hat der Strukturdiskussion und den Intensitätsberechnungen die Raumgruppe V_h^{16} zugrunde gelegt, da der kristallographische Befund bei Wolfsbergit für die rhombisch holoedrische Kristallklasse spricht (Fig. 1). In der Tatsache, daß auf dieser Basis eine Struktur abgeleitet wurde, die in bester Übereinstimmung mit den Röntgenintensitäten und mit den geometrischen Anschauungen über den Bau derartiger Strukturen steht, mag eine weitere Stütze für die Raumgruppe V_h^{16} erblickt werden. Diese wird ferner erhärtet durch die strukturellen Beziehungen von Emplektit und Wolfsbergit zu Antimonit und die dort jüngst (30) auf Grund von Ätzversuchen gebrachte Bestätigung der Raumgruppe V_h^{16} .

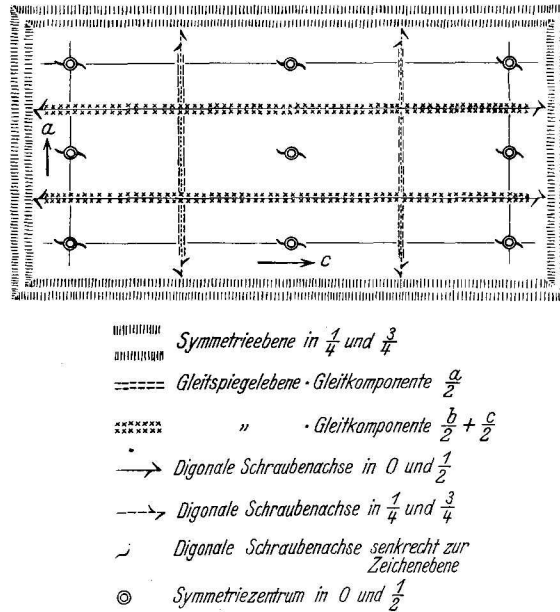


Fig. 2. Symmetrieelemente der Raumgruppe V_h^{16} , für Wolfsbergit und Emplektit (27).

Die Symmetrieelemente dieser Raumgruppe sind in Fig. 2 veranschaulicht. Die analytische Beschreibung ergibt sich aus der von Niggli (19) angegebenen durch zyklische Vertauschung, indem a, b, c übergehen in c, a, b . Die allgemeine Punktlage ist achtzählig, mit folgenden zusammengehörigen Koordinatenwerten:

$$(m, n, p), (\bar{m}, n + \frac{1}{2}, \bar{p}), (m + \frac{1}{2}, \bar{n} + \frac{1}{2}, \bar{p} + \frac{1}{2}), (\bar{m} + \frac{1}{2}, \bar{n}, p + \frac{1}{2}),$$

$$(\bar{m}, \bar{n}, \bar{p}), (m, \bar{n} + \frac{1}{2}, p), (\bar{m} + \frac{1}{2}, n + \frac{1}{2}, p + \frac{1}{2}), (m + \frac{1}{2}, n, \bar{p} + \frac{1}{2}).$$

Die Strukturamplitude der allgemeinen Punktlage lautet:

$$l + h \text{ gerade} \begin{cases} k \text{ gerade:} & 8\psi \cos 2\pi mh \cos 2\pi nk \cos 2\pi pl, \\ k \text{ ungerade:} & -8\psi \sin 2\pi mh \sin 2\pi nk \cos 2\pi pl, \end{cases}$$

$$l + h \text{ ungerade} \begin{cases} k \text{ gerade:} & -8\psi \sin 2\pi mh \cos 2\pi nk \sin 2\pi pl, \\ k \text{ ungerade:} & -8\psi \cos 2\pi mh \sin 2\pi nk \sin 2\pi pl. \end{cases}$$

Die Strukturamplituden der Prismenflächen seien nochmals besonders angeführt:

$$(0kl) \begin{cases} l \text{ gerade, } k \text{ gerade:} & 8\psi \cos 2\pi nk \cos 2\pi pl, \\ l \text{ ungerade, } k \text{ ungerade:} & -8\psi \sin 2\pi nk \sin 2\pi pl. \end{cases}$$

$$(h0l) \begin{cases} l + h \text{ gerade:} & 8\psi \cos 2\pi mh \cos 2\pi pl, \\ l + h \text{ ungerade:} & -8\psi \sin 2\pi mh \sin 2\pi pl. \end{cases}$$

$$(hk0) \begin{cases} h \text{ gerade, } k \text{ gerade:} & 8\psi \cos 2\pi mh \cos 2\pi nk, \\ h \text{ gerade, } k \text{ ungerade:} & -8\psi \sin 2\pi mh \sin 2\pi nk. \end{cases}$$

Als spezielle Punktlagen sind vorhanden zweierlei Arten von Symmetriezentren, nämlich

(4a) $(0, 0, 0), (0, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ einerseits,

(4b) $(0, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, 0, 0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ andererseits.

Die Zähligkeit ist vier, die Zahl der Freiheitsgrade = 0.

Die Zähligkeit vier kommt ferner der Lage in den Spiegelebenen zu (4). Die Zahl der Freiheitsgrade ist zwei. Es gehören z. B. zusammen die Koordinaten $(m, \frac{1}{4}, p)$, $(\bar{m}, \frac{3}{4}, \bar{p})$, $(m + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \bar{p} + \frac{1}{2})$, $(\bar{m} + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, p + \frac{1}{2})$. Die Strukturamplitude dieser Punktlage unterscheidet sich nur durch den Faktor 4, an Stelle von 8, von der der allgemeinen Punktlage.

In der Elementarzelle von Wolfsbergit sind vorhanden: 4 *Cu*, 4 *Sb*, 8 *S*. Die *Cu*- und *Sb*-Atome nehmen eine der vierzähligen Lagen (4a, 4b, 4), die 8 *S*-Atome zwei vierzählige Lagen oder die allgemeine achtzählige Punktlage ein. Die Lagen (4a) und (4b) bilden Gitter von der Form des Elementarparallelepipedes mit zentrierter Fläche (010), zentrierten Kanten [010] und mit Innenzentrierung. Wegen der geringen Größe der [010]-Kanten (3,78 Å) ist der kürzeste Abstand strukturell gleichwertiger Atome nur 1,89 Å, so daß eine Besetzung der beiden Punktlagen durch Metallatome nach den bisherigen Erfahrungen der Strukturforschung ausgeschlossen erscheint. Die *Cu*- und *Sb*-Atome befinden sich somit in je einer vierzähligen Lage (4) in den Symmetrieebenen.

Auch für die Schwefelatome erscheinen die Lagen (4a, 4b) zum mindesten als sehr unwahrscheinlich, da der kürzeste Abstand von Schwefelatomen in Kristallgittern bisher experimentell zu 2,05 Å (7,8) bestimmt wurde. Aus dem gleichen Grunde ist die allgemeine Punktlage abzulehnen, da hier wegen der Aufeinanderfolge von Symmetrieebenen in Richtung der *b*-Achse in einem Abstände von nur 1,89 Å der kürzeste Abstand strukturell gleichwertiger Atome $\leq 1,89$ Å. Die acht Schwefelatome der Elementarzelle sind somit auf zwei vierzählige Punktlagen (4) in den Spiegelebenen, mit je zwei Freiheitsgraden, zu verteilen.

Die ausschließliche Besetzung der Ebenen (010)₁, (010)₂ durch Atome hat in bezug auf die Röntgeninterferenzen folgende Konsequenzen:

1. Die Reflexe (0*k*0) müssen normalen Intensitätsabfall zeigen.
2. Reflexe (*h*·*k* + 2·*l*), (*h*·*k* + 4·*l*) usw. müssen bis auf die Verschiedenheit der Winkelfaktoren die gleiche Intensität wie die Reflexe (*hkl*) besitzen. Dies folgt aus dem Ausdruck des Strukturfaktors, dessen zweites Glied, $\sin 2\pi nk$, bzw. $\cos 2\pi nk$, für $n = \frac{1}{4}$ und $n = \frac{3}{4}$ bei einer Zunahme von *k* um 2 nur sein Vorzeichen umkehrt.

Beide Konsequenzen wurden in einer großen Zahl von Aufnahmen bestätigt gefunden, jene für die allein beobachtbaren Reflexe (020), (040), (060), diese nicht nur für die starken Reflexe, zu denen die Antimonatome einen beträchtlichen Beitrag liefern, sondern auch für die schwachen Interferenzen, an deren Zustandekommen die Schwe-

felatome maßgebend beteiligt sind. Man beachte z. B. (002), (004), (006), bzw. (022), (024), (026) in Tab. III u. VII. Dies bildet die unmittelbare experimentelle Stütze für die Richtigkeit der durchgeführten Strukturdiskussion.

Die Struktur von Wolfsbergit (und Emplektit) wird somit prinzipiell folgendermaßen beschrieben:

$$4 Cu: u_1, \pm \frac{1}{4}, w_1, \text{ usw.}, \quad 4 S_I: u_3, \pm \frac{1}{4}, w_3, \text{ usw.}, \\ 4 Sb: u_2, \pm \frac{1}{4}, w_2, \text{ usw.}, \quad 4 S_{II}: u_4, \pm \frac{1}{4}, w_4, \text{ usw.}$$

Auf Grund der Symmetrieverhältnisse kann hierbei für sämtliche w -Parameter die Einschränkung gemacht werden: $0 \leq w \leq 0,25$. Man ersieht ferner aus der Projektion der Raumgruppe V_h^{16} (Fig. 2), daß alle acht Symmetriezentren gleichartig bezüglich der übrigen Symmetrieelemente liegen. Es ist demnach für die analytische Darstellung der Struktur gleichgültig, welches Symmetriezentrum wir als Koordinatenursprung wählen. Wir legen diesen zweckmäßigerweise so, daß die $\frac{y}{b}$ -Koordinate von $Sb = \frac{1}{4}$ wird und die weitere Einschränkung gilt: $0 \leq u_2 \leq \frac{1}{4}$. Dagegen können die übrigen u -Parameter alle Werte zwischen 0 und 1 besitzen, die übrigen $\frac{y}{b}$ -Koordinaten können $= \frac{1}{4}$ oder $= \frac{3}{4}$ sein.

V. Bestimmung der acht Parameter, u_1-u_4 , w_1-w_4 .

Allgemeines.

Die Parameterbestimmung wurde nur mit Hilfe der Röntgenintensitäten durchgeführt. Folgende Arbeitsprinzipien wurden dabei zu Hilfe gezogen:

1. Das Emplektitgitter kann bezüglich der groben Interferenzeffekte als Wolfsbergitgitter aufgefaßt werden, mit einem Zusatzgebilde vom Streuvermögen $\Delta\psi = \psi_{Bi} - \psi_{Sb}$ in den Punktlagen des Antimons. Mit diesem Prinzip der zusätzlichen Streuamplitude (13, 14, ferner 11) hatte Verfasser die Strukturbestimmung der Tuttonschen Salze durchgeführt. Bei seiner Anwendung ist zu berücksichtigen, daß Reflexe mit gleicher absoluter Amplitude wegen der stärkeren Absorption (3) bei Emplektit geringere Intensität besitzen als bei Wolfsbergit.

2. An dem Zustandekommen der stärksten Reflexionen ist das Antimon mit seiner hohen Ordnungszahl ($Z = 51$) maßgebend beteiligt.

3. Verschwindet ein Reflex nahezu oder vollständig, zu dem die Antimonatome allein einen beträchtlichen Beitrag liefern, so wird

der Anteil der Kupferatome ($Z = 29$) an der Strukturamplitude im allgemeinen entgegengesetztes Vorzeichen haben.

4. Prinzip 2 und 3 kann im Einzelfalle mit Rücksicht auf die Wirkung des Schwefels ($Z = 16$) falsch sein, wird sich aber bei Betrachtung mehrerer Fälle im Durchschnitt als richtig erweisen.

Für die Technik der Parameterbestimmung war es zweckmäßig, statt der Größen u_i, w_i die Größen $\xi_i = 2\pi u_i, \zeta_i = 2\pi w_i$ zu verwenden.

Bestimmung von ξ_2 .

Weißbergtaufnahmen der Zone ($h0l$) von Wolfsbergit und Emplektit zeigten eine Bevorzugung der Ebenen ($h0l$) für $l =$ gerade. Bei Wolfsbergit wurden z. B., abgesehen von den Pinakoiden, 24 Reflexe ($h0l$) mit geradzahigen Werten l beobachtet gegenüber 19 mit ungeradem l . Diese waren im Weißbergdiagramm sämtlich schwach oder sehr schwach, während jene zum großen Teil die Intensität m. und m. st. erreichten.

Eine zweite Gesetzmäßigkeit war folgende: Ist ein Reflex ($00l$), bzw. ($10l$), stark, so ist es auch ($20l$), ($40l$), bzw. ($30l$), ($50l$). Man beachte z. B. (008), (208), (408), ferner (104), (304), (504) in Tabelle V und VI.

Aus der letzten Gesetzmäßigkeit folgt nach Prinzip 2 und 4: $\xi_2 \sim 90^\circ$. Dies besagt, daß die Antimonatome ungefähr in den Gleitspiegelebenen (100)₄, (100)₈ liegen und somit nahe einen (100)-flächenzentrierten Gitterkomplex bilden. Die oben erwähnte erste Regel ist die unmittelbare Bestätigung hierfür; denn die ungefähr flächenzentrierte Anordnung der Antimonatome verlangt, daß Reflexe (hkl) mit $k + l$ gerade gegenüber solchen mit $k + l$ ungerade bevorzugt sind. Auch diese allgemeinere Formulierung der ersten Gesetzmäßigkeit bestätigte sich im weiteren Verlauf der Untersuchung. Man beachte in diesem Zusammenhange die Reflexe der Zone ($13l$) in Tabelle VII.

Bestimmung von ζ_2 .

Nach Ermittlung von ξ_2 standen zur Festlegung von ζ_2 nicht nur die zahlreichen Reflexe ($00l$), ($0kl$), sondern auch ($h0l$) zur Verfügung. Durch Anwendung von Prinzip 1, 2 und 4 ergab sich eindeutig und mit großer Genauigkeit $\zeta_2 = 22,5^\circ$.

Bestimmung von $\zeta_1, \zeta_3, \zeta_4$.

Die relativen Intensitäten von ($00l$) wurden zunächst allein aus der Lage der Antimonatome berechnet:

(002)	(004)	(006)	(008)	(0.0.10)	(0.0.12)	(0.0.14)	(0.0.16)	
12000	0	2600	3080	970	0	430	630	$\frac{I_{\text{ber.}}}{16}$ für Sb
m. s.	m.	Spur	st.	m. s.	m.	0	s.	$I_{\text{beob.}}$; $CuSbS_2$
m.	m. s.	m. s.	st.	m. s.	s.	0	s.	$I_{\text{beob.}}$; $CuBiS_2$

Stellt man den so berechneten Intensitäten die beobachteten gegenüber, dann findet man, daß die Intensität von (002), (006), ($0 \cdot 0 \cdot 14$) viel schwächer beobachtet

wird, als dem berechneten Wert entspricht, umgekehrt treten (004), (0·0·12) viel stärker auf, als man nach der Berechnung erwarten sollte. Beide gegensätzlichen Abweichungen mildern sich bei Emplektit, entsprechend dem stärkeren Streuvermögen von *Bi*, was die Richtigkeit des Prinzips 1 zeigt. Würde man nun Prinzip 3 auf die Reflexe (002), (006), (0·0·14) anwenden, dann bliebe, da sämtliche *c*-Parameter zwischen 0° und 90° liegen, für ζ_1 nur ein enges Intervall, das den definitiven Parameterwert einschließt. Diese Ableitung hätte zwar eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich, ist jedoch nicht zwingend, da Prinzip 4 keine Berücksichtigung findet. Man kann letzteres nur dadurch ausschalten, daß man die Toleranz für Prinzip 3 vergrößert und für Kupfer bei den erwähnten Reflexen noch Amplituden vom selben Vorzeichen wie Antimon zuläßt, aber nur bis zum absoluten Betrag $4\psi_{Cu} \cdot 0,500$. Die dann für ζ_1 noch verbotenen Gebiete führen unter keinen Umständen mehr für die Reflexe (002), (006), (0·0·14) zu einer Übereinstimmung zwischen beobachteter und berechneter Intensität, selbst wenn beide Schwefelatome dem Antimonatom mit ihrer größtmöglichen Amplitude entgegenwirken.

Es ergibt sich so streng: ζ_1 zwischen 40° und 47° (Mitte 43,5°) oder ζ_1 zwischen 56° und 73° (Mitte 64,5°).

Das erste Intervall konnte nun weiter dadurch ausgeschlossen werden, daß die Versuche, zugehörige Parameterwerte ζ_3 und ζ_4 zu finden und die vollständige Intensitätsfolge (00*l*) zu berechnen, auch nicht angenähert zum Ziele führten, während dies für das zweite Intervall leicht möglich war. Daß dessen Mittelpunkt dem wirklichen Parameterwerte sehr nahe kommt, konnte durch Heranziehung der zahlreichen Reflexe (01*l*) (s. unten) unter Verwendung von Prinzip 3 und 4 bewiesen werden.

Die $\frac{y}{b}$ -Koordinate von *Cu* — dies sei vorweggenommen — ergab sich hierbei zu 270°, wenn man die von *Sb* zu 90° nahm.

Nach Festlegung von ζ_1 mittels der Reflexe (002), (006), (0·0·14) zieht man zur Bestimmung der *c*-Parameter der *S*-Atome zweckmäßigerweise die Reflexe (004), (0·0·12) heran, zu denen die *Sb*-Atome keinen Beitrag liefern. Die starke Intensität der beiden Spektren erfordert eine Addition der Beiträge beider Schwefelatome zu der bekannten Amplitude von *Cu*. Dies ist nur der Fall für Parameterwerte in der Umgebung von 30°, bzw. 60°, also für Werte, die in der Nähe derjenigen für *Sb*, bzw. *Cu* liegen. Je zwei Werte 30°, bzw. 60°, würden eine viel zu große, bzw. zu kleine Intensität (002) ergeben und überdies wegen der großen Länge der *c*-Achse zu einer ganz unwahrscheinlichen Raumausnützung in der Elementarzelle führen. Wir nehmen, indem wir dies berücksichtigen, als vorläufige Parameterwerte des Schwefels an: $\zeta_3 \sim 30^\circ$, $\zeta_4 \sim 60^\circ$.

Tabelle III.

Wolfsbergit, Guadiz, Schwenkaufnahme (001) um *a*. Hauptspektrum¹⁾.

(002)	(004)	(006)	(008)	(0.0.10)	(0.0.12)	(0.0.14)	
0,049	0,098	0,147	0,196	0,245	0,294	0,343	sin α
2170	2165	474	7740	398	718	32	$\frac{I_{\text{ber.}}}{16}$
m. s.	m.	Spur	st.	m. s.	m.	0	$I_{\text{beob.}}$

¹⁾ Man vergleiche nur benachbarte Reflexe.

Tabelle III (Fortsetzung).
Wolfsbergit, Guadiz, (00 *l*) aus Weißenbergaufnahme der Zone (0 *kl*)
mit *Mo*-Strahlung.

(008)	(0.0.10)	(0.0.12)	(0.0.14)	(0.0.16)	(0.0.18)	(0.0.20)	(0.0.22)	(0.0.24)	(0.0.26)	
0,196	0,245	0,294	0,343	0,392	0,441	0,490	0,539	0,588	0,637	sin α
7740	398	718	32	622	598	86	2	158	392	$\frac{I_{\text{ber.}}}{16}$
st.	s.	m.	0	m. s.	m. s.	Spur	0	Spur	s.-s.s.	$I_{\text{beob.}}$

Nun konnte man darangehen, die vollständige Intensitätsfolge (00 *l*) zu berechnen und die vorläufigen *c*-Parameter zu verbessern. Die später erfolgte Berücksichtigung der Zone (*h*0*l*) erforderte nur noch geringfügige Abänderungen. Die Berechnungen der Tabelle III sind mit den definitiven Parameterwerten erfolgt.

Bestimmung von ξ_1, ξ_3, ξ_4 .

Nachdem die *c*-Parameter, ferner der *a*-Parameter von *Sb*, gesichert erscheinen, wird man versuchen, die Bestimmung der übrigen *a*-Parameter außer auf (*h*00) auch auf die Indizes (*h*0*l*) zu gründen. Es ließen sich hier eine Reihe von Reflexen angeben, die trotz großer Amplitude von *Sb* relativ schwach erscheinen, so daß Prinzip 3 angewendet werden konnte.

Zunächst folgte so aus (102), (1·0·10) übereinstimmend; ξ_1 zwischen 180° und 360°. In diesem Bereich ließ sich ξ_1 , wie folgt, näher einschränken.

Aus (206), (3·0·10) folgt: $225^\circ < \xi_1 < 315^\circ$.

Aus (406), (502), (506) folgt: $252^\circ < \xi_1 < 288^\circ$.

Es gilt somit $\xi_1 = 270^\circ \pm 18^\circ$, d. h. die Kupferatome liegen, ähnlich wie die Antimonatome, in der Nähe der Gleitspiegelebenen (100)₄, (100)₃ und bilden ebenfalls einen angenähert (100)-flächenzentrierten Komplex.

Eine genauere Bestimmung von ξ_1 , ferner die Ermittlung von ξ_3, ξ_4 konnte erst erfolgen, nachdem ξ_2 (s. oben) genauer bekannt war. Zu diesem Zwecke wurde eine Indizesstatistik der Zone (*h*0*l*) vorgenommen, wodurch sich die Art der Bevorzugung der Reflexe mit gerader Indizesumme *k* + *l* vor solchen mit ungeradem *k* + *l* genauer analysieren ließ. Für Emplektit ergab sich folgendes Resultat:

	<i>h</i> = 1	<i>h</i> = 2	<i>h</i> = 3	<i>h</i> = 4	<i>h</i> = 5	<i>h</i> = 6	
<i>l</i> ungerade	1	1	2	3	4	3	Zahl der beobachteten Reflexe (<i>h</i> 0 <i>l</i>). Weißen- bergdiagramm, <i>Cu</i> - Strahlung.
<i>l</i> gerade	6	6	5	6	5	3	

Die Bevorzugung geradzahlicher Werte *l* ist demnach nur für niedrige *h* vorhanden; für rund *h* = 6 ist die Wahrscheinlichkeit geradzahlicher und ungeradzahlicher *l* gleich groß. Die Mitberücksichtigung der Intensitäten ergibt in gleicher Weise, auch für Wolfsbergit, daß für *h* = 6 die Begünstigung geradzahlicher *l* verschwunden ist. Hieraus folgt mit Rücksicht auf den Ausdruck des Strukturfaktors (s. oben) für (*h*0*l*): $\sin 6 \xi_2 \sim \cos 6 \xi_2$, also $\xi_2 \sim 90^\circ - 7,5^\circ$.

Wir ziehen nunmehr zur genaueren Bestimmung von ξ_1 und zur Ermittlung der noch ausstehenden a -Parameter des Schwefels die Intensitäten ($h00$) heran: (200) st.st., (400) m.s., (600) s., das Weissenbergdiagramm mit Molybdänstrahlung ergab (400) \sim (600) \sim (800), zeigte also, daß (400) und (600) gegenüber einem normalen Intensitätsabfall geschwächt sein müssen. Dagegen erfordert die relativ große Intensität von (800) ein Zusammenwirken sämtlicher Atome, da der Beitrag von Antimon auf die Hälfte seiner Streuamplitude gesunken ist. Wir schließen hieraus, daß die Entfernung der Kupferatome aus den Gleitspiegelebenen $(100)_{\frac{1}{4}}$, $(100)_{\frac{3}{4}}$, die oben mit 18° maximal angegeben wurde, nur wenige Grade betragen kann.

Der Intensitätsdefekt von (400) und (600) muß nunmehr auf der Wirkung beider Schwefelatome beruhen, woraus unter Berücksichtigung des über (800) Gesagten die ungefähren Parameterwerte 45° , bzw. 135° , bzw. 225° , bzw. 315° folgen. Wir können unter den verschiedenen Möglichkeiten leicht eine Auswahl treffen, wenn wir die Reflexe (109), (209), (309) heranziehen, zu denen das Kupfer keinen Beitrag liefert, Antimon nur Beiträge, vergleichbar denen von Schwefel. Die drei genannten Reflexe erreichen, wenn man die für niedrige h vorhandene Benachteiligung von Ebenen (hkl) mit $k+l =$ ungerade berücksichtigt, das Maximum der überhaupt möglichen Intensität, was nur verstanden werden kann, wenn die beiden Arten von Schwefelatomen im selben Sinne wie die Antimonatome wirken. Aus (109), (209) oder (309), (309) folgt so mit den Werten $\xi_2, \zeta_2, \zeta_3, \zeta_4$ übereinstimmend: $\xi_3 \sim 225^\circ, \xi_4 \sim 45^\circ$.

Die Festlegung der vollständigen Koordinatentripel bereitet nach Bestimmung sämtlicher Parameter keine Schwierigkeiten mehr. Wir legen Sb willkürlich in die Höhe $\frac{1}{4}$, wie dies am Schlusse von Kapitel IV begründet wurde, dann ergibt sich für Cu aus einer großen Zahl von Reflexen unter Anwendung von Prinzip 3 und 4 die Höhe $\frac{3}{4}$. Die b -Koordinaten der beiden Schwefelatome können nur den Wert $\frac{1}{4}$ oder $\frac{3}{4}$ besitzen. Die Entscheidung für je einen Wert ergibt sich, indem man in Anwendung der rohesten Vorstellungen über die Größe der zu erwartenden Atomabstände, eine Entfernung $Sb - S_{II} = 1,74 \text{ \AA}$, $Cu - S_I = 1,35 \text{ \AA}$ ablehnt¹⁾.

Die gefundenen Koordinatenwerte wurden durch Berechnung von ungefähr 100 Intensitäten geprüft und, soweit nötig, präzisiert. Als definitives Ergebnis der Strukturbestimmung wurde folgende Darstellung des Raumgitters erhalten:

Tabelle IV. Koordinaten der Atome in der Elementarzelle von Wolfsbergit.

ξ	η	ζ	$u = \frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$w = \frac{z}{c}$	x	y	z	
270°	270°	63°	$\frac{3}{4} \pm 0,01$	$\frac{3}{4}$	$\frac{7}{16} \pm 0,005$	4,51Å	2,84Å	2,53Å	Cu
82°	90°	$22,5^\circ$	$0,228 \pm 0,005$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{16} \pm 0,002$	1,37Å	0,95Å	0,90Å	Sb
225°	90°	35°	$\frac{5}{8} \pm 0,015$	$\frac{1}{4}$	$0,097 \pm 0,005$	3,76Å	0,95Å	1,41Å	S_I
45°	270°	63°	$\frac{1}{8} \pm 0,015$	$\frac{3}{4}$	$\frac{7}{16} \pm 0,005$	0,75Å	2,84Å	2,53Å	S_{II}

1) Dieses Ergebnis ließe sich aus den Röntgendaten allein ableiten. Doch hieße dies, das Prinzip der ausschließlichen Verwendung der Intensitäten zur Strukturbestimmung auf die Spitze treiben, so daß davon Abstand genommen wurde.

Tabelle V.

Wolfsbergit, Guadiz, Zone ($h0l$). Schwenkaufnahme (001)
um a , $Mo-K$ -Strahlung.

	$h = 0$	$h = 1$	$h = 2$	$h = 3$	$h = 4$	
$l = 2$	0,049 m. s. 2170	0,077 s. 707	0,128 s.-m. s. 878			$\sin \alpha$ $I_{\text{beob.}}$ $I_{\text{ber.}}$ 16
$l = 3$	—	0,094 0 93	0,139 m. s. 1270			
$l = 4$	0,098 m.-m. st. 2165	0,115 st. 11230	0,154 s. s. 129			
$l = 5$	—	0,136 s. 439	0,170 0 15	0,216 0 65		
$l = 6$	0,147 Spur 174	0,159 m. st. 2160	0,189 Spur 104			
$l = 7$	—	0,182 0 2	0,209 Spur 42			
$l = 8$	0,196 st. 7740	0,205 0 0	0,229 st. 4180	0,265 m. s. 564		
$l = 9$	—	0,229 m. s. 406	0,251 m. s. 471	0,283 m. s. 616	0,323 0 41	
$l = 10$	0,245 m. s. 398	0,253 s.-m. s. 209	0,272 m. 696	0,303 0 0		
$l = 11$	—	0,276 0 5	0,295 s.-s. s. 87	0,323 0 26		
$l = 12$	0,294 m. 718	0,300 m. st. 2150	0,317 s. 182	0,344 m. 1170		

Tabelle VI.

Wolfsbergit, Zone ($h0l$): Schwenkaufnahme, Wolfsbergit, RarebAnz, (100) um c , $Mo-K$ -Strahlung. Ferner Weißenberg-aufnahme, Wolfsbergit, Guadiz, $Cu-K$ -Strahlung¹⁾.

	Schwenkmethode					Weißenberg- methode		$\frac{\sin \alpha}{I_{\text{beob.}}}$ $\frac{I_{\text{ber.}}}{16}$
	$h = 1$	$h = 2$	$h = 3$	$h = 4$	$h = 5$	$h = 6$	$h = 7$	
$l = 0$	—	0,118 st. st. 17000	—	0,236 m. s.-m. 1470	—	0,354 m. s. 1110	—	
$l = 1$		0,121 m. 1880	0,179 m. s.-s. 351	0,238 s. s. ? 84	0,296 s. 549	0,355 0 10	0,414 s. 372	
$l = 2$	0,077 m. s. 707	0,128 m. s.-s. 878	0,184 s. 215	0,241 s. s. 274	0,299 0 26	0,358 0 23	0,416 0 0	
$l = 3$		0,139 m. s. 1270	0,192 0 1	0,248 s. 450	0,304 Spur 167	0,362 s. s. 167	0,420 s. s. 104	
$l = 4$		0,154 s.-s. s. 129	0,203 st. 8360	0,256 0 28	0,311 m. 2650	0,368 0 18	0,425 s. s. 284	
$l = 5$			0,216 0 65	0,266 s. 374	0,320 s. s. 328	0,375 s. 492		
$l = 6$			0,230 s. 250	0,278 0 27	0,330 0 53	0,384 0 0		
$l = 7$			0,247 s. s. 137	0,292 0 53	0,342 s. s.-s. 434	0,394 0 42		
$l = 8$				0,307 m. s. 1350		0,405 s.-m.s. 667		

¹⁾ Die Intensitäten sind für $Mo-K$ -Strahlung berechnet.

Tabelle VII.

Wolfsbergit, Rar eb Anz, Schwenkaufnahme (010) um c ,
Mo—K-Strahlung.

	01 l	02 l	03 l	13 l	04 l	Indizes
$l = 0$	—	0,187 st. st. 10640	—	—	0,374 m. st. 2155	$\sin \alpha$ $\frac{I_{\text{beob.}}}{I_{\text{ber.}}}$ 46
$l = 1$	0,097 m. 352	—	0,282 0 35	0,289 m. 1080	—	
$l = 2$	—	0,194 m. s. 356	—	0,292 0 65		
$l = 3$	0,120 st. st. 12600	—	0,291 m. st. 2150	0,297 0 10	—	
$l = 4$	—	0,212 m. 508	—	0,303 0 44		
$l = 5$		—	0,307 m. st. 2480	0,311 0 1	—	
$l = 6$	—	— Spur —	—	0,322 0 17		
$l = 7$		—	0,329 s. 374	0,334 s. s. 567	—	
$l = 8$	—		—	0,347 0 5		
$l = 9$		—		0,364 m. s. 1340	—	

Tabelle VIII.
 Wolfsbergit Guadiz, (011), aus Weißenbergaufnahme der
 Zone (0kl). Mo—K-Strahlung.

015	017	019	0.1.11	0.1.13	0.1.15	0.1.17	0.1.19	0.1.21	Indizes
0,154	0,196	0,240	0,286	0,333	0,379	0,422	0,475	0,523	sin α
m. st.	m. s.	Spur	s. s.	m. st.	Spur	Spur	0	m. s.	$I_{\text{beob.}}$
11020	1194	92	292	1895	38	45	2	746	$\frac{I_{\text{ber.}}}{16}$

Das Ergebnis der Intensitätsberechnungen findet sich in den Tab. III u. V—VIII. Die Berechnung der relativen Intensitäten erfolgte gemäß der Formel: $J_{\text{rel.}} = S^2 \frac{1 + \cos^2 2\alpha}{2 \sin 2\alpha}$ (3,15). Die verschiedene Drehgeschwindigkeit der schräg zur Drehachse liegenden Flächen, ferner die durch Absorption, bzw. Extinktion, bzw. äußere Flächenform — bei Weißenbergaufnahmen — bewirkten Komplikationen sind nicht berücksichtigt, so daß es sich empfiehlt, nur nahe beieinander liegende Spektren zu vergleichen. Bei Würdigung dieses Umstandes und Berücksichtigung der für die Parameter angegebenen Fehlergrenzen kann man die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Intensitäten als sehr befriedigend bezeichnen.

Somit erscheint die Strukturbestimmung von Wolfsbergit und Emplektit experimentell wohl begründet und eindeutig.

VI. Die Struktur von Wolfsbergit und Emplektit.

Als wichtiges Ergebnis der Strukturbestimmung ist die Umgebung der Kupferatome durch Schwefelatome in Form eines innerhalb der Fehlergrenzen regulären Tetraeders zu buchen. Der in der Projektion der Wolfsbergitstruktur (Fig. 3) horizontal und vertikal stehende Tetraederwinkel beträgt $109^{\circ}07'$, bzw. $108^{\circ}52'$, die Projektion der beiden schräg stehenden Tetraederwinkel $123^{\circ}44'$, bzw. $127^{\circ}09'$ (statt $125^{\circ}16'$). Das Mittel der Abstände Cu—S ist 2,30 Å. Pauling (24) fand für Kupferkies neuerdings in einer sehr genauen Bestimmung $2,32 \pm 0,03$ Å, die Summe der Goldschmidtschen Atomradien (8) ist 2,31 Å. Die näheren Verhältnisse sehe man in Tab. IX nach, die die Atomabstände, zwischen gleichen Atomarten nach zunehmender Größe geordnet, enthält.

Die Antimonatome werden mehr unregelmäßig von Schwefelatomen umlagert. Die drei nächstgelegenen S-Atome liegen einseitig

und bilden unter sich ein gleichschenkliges, nahezu gleichseitiges Dreieck mit den Seitenlängen 3,72 Å, 3,72 Å, 3,78 Å und den aus Tab. IX ersichtlichen Abständen $Sb-S^1$).

Tabelle IX.

Atomabstände für Wolfsbergit, $CuSbS_2$, in Å-Einheiten.

Zentralatom Cu .

S_{II}	S_{II}	S_I	S_{II}	Cu	Sb	Nachbaratom
d	d'	e	d''	h	i	Bezeichnung der Verbindungslinie in Fig. 3
1	1	2	1	2	1	Zahl der gleichwertigen Nachbaratome
2,25	2,29	2,33	3,76	3,70	3,43	Abstand

Zentralatom Sb .

S_I	S_{II}	S_I	S_I	S_{II}	Sb
f	g	f'	f''	g'	ident.
1	2	2	1	1	2
2,44	2,57	3,11	3,66	4,04	3,78

Drei weitere S -Atome liegen in größerer Entfernung von einem Sb -Atom (vgl. Tab. IX). Nimmt man diese mit den drei erstgenannten S -Atomen zusammen, dann ergibt sich eine verzerrt oktaedrische Anordnung (Fig. 3).

Der kleinste Abstand $Sb-S$ beträgt bei Wolfsbergit 2,44 Å, ist also in guter Übereinstimmung mit dem nach den Goldschmidtschen Atomradien, in Anbetracht der hier vorhandenen unregelmäßigen Koordination ungefähr zu erwartenden Werte.

1) Ähnliche Verhältnisse herrschen im Senarmontit Sb_2O_3 nach Bozorth (7) bezüglich der Anordnung der O - und Sb -Atome, im Fahlerz (17, 18) bezüglich der S - und Sb -Atome, ferner im Gitter des metallischen Antimons (7) bezüglich der Umgebung der Atome der einen durch die der anderen Art. Die Nachbarschaft von drei Atomen entspricht in letzterem Falle einer von Hume-Rothery (2, 9) aufgefundenen Gesetzmäßigkeit, wonach in den Kristallgittern der Halbmetalle jedes Atom von $(8 - n)$ nächsten Nachbarn umgeben ist. n bedeutet hierbei die Gruppennummer des Elementes im periodischen System.

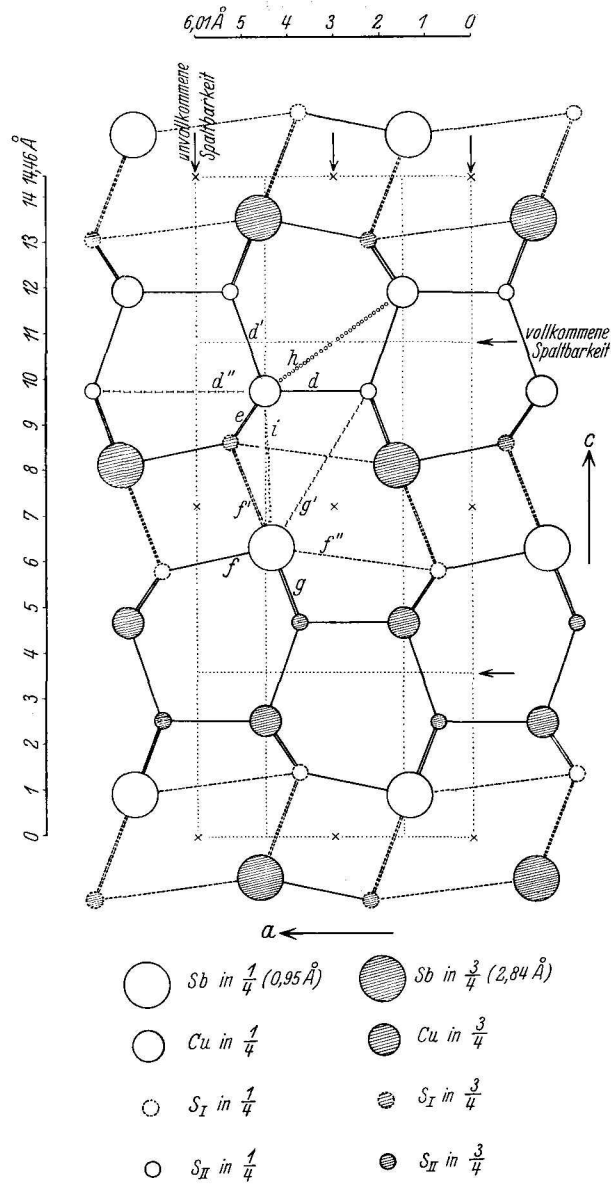


Fig. 3. Die Struktur von Wolfsbergit, projiziert auf (010). Die vier kürzesten Verbindungsgeraden Cu—S und drei kürzesten Sb—S sind ausgezogen, die drei nächstkürzesten Sb—S gestrichelt. Einige weitere Verbindungslinien zwischen Atomen sind abweichend markiert. Die Bezeichnung der Verbindungslinien durch Buchstaben bezieht sich auf die Abstandstabelle (IX).

Die beiden Schwefelatome verhalten sich bezüglich der Nachbarschaft verschieden. Das eine (S_{II}) ist von je zwei Cu - und Sb -Atomen tetraedrisch umgeben, während das andere (S_I) von zwei Kupfer- und vier Antimonatomen mehr unregelmäßig in Form eines verzerrten Oktaeders umlagert ist (Fig. 3).

Auch die nächsten Abstände $Cu-Sb$, $Cu-Cu$, $Sb-Sb$ sind ungefähr vergleichbar mit den bei anderen Strukturen gefundenen Werten.

VII. Die Spaltbarkeit.

Die Spaltbarkeit von Wolfsbergit und Emplektit nach (001) wird als vollkommen angegeben, erreicht somit nicht den bei Schichtengittern vorhandenen Grad. Wir müssen daher annehmen, daß beim Spaltungsvorgang noch Bindungen Metall—Schwefel zerreißen. Die Trennung geht offenbar zwischen den beiden, mit Cu - und S_{II} -Atomen gleichmäßig besetzten Ebenen $(001)_{\frac{7}{40}}$ und $(001)_{\frac{1}{40}}$ vonstatten, für deren gegenseitigen Zusammenhalt von den vier Tetraederbindungen $Cu-S$ nur jeweils eine maßgebend ist. Der Abstand gleichwertiger Trennungsebenen beträgt 7,23 Å.

Die unvollkommene Spaltbarkeit nach (100), die bei Emplektit nicht beobachtet wurde (29), erfolgt zwischen den durch das Herausfallen der S -Atome etwas gewellten Ebenen $(100)_{\frac{1}{4}}$ und $(100)_{\frac{3}{4}}$, deren jede entsprechend der stöchiometrischen Formel von Wolfsbergit mit Atomen besetzt ist. Gleichwertige Trennungsebenen folgen in einem Abstände von 3,00 Å aufeinander.

Die unvollkommene Spaltbarkeit nach (010) ist offenbar durch den Aufbau der Struktur nach Ebenen $(010)_{\frac{1}{4}}$, $(010)_{\frac{3}{4}}$ begründet, deren jede Cu -, Sb -, S -Atome entsprechend der Formel des ganzen Kristalles enthält. Der Abstand der Trennungsebenen beträgt nur 4,89 Å.

VIII. Die Verzwilligung von Wolfsbergit und Emplektit.

S. L. Penfield (12) beschrieb einen Zwilling von Wolfsbergit nach $(104)^1$, wobei die Zwillingsene mit der Verwachsungsebene zusammenfällt. Es scheinen Möglichkeiten vorhanden zu sein, die genannte Verzwilligung strukturell zu begründen. Es würde sich um einen pseudomeroedrischen Zwilling höherer Ordnung handeln (21), da die Zone [302] nahezu senkrecht auf der Zwillingsene steht. Außerdem fallen die Zone [201] diesseits und [101] jenseits der Kontaktebene fast in eine Gerade (Fig. 4a), was an die von H. Ehrenberg (6) bei Zwillingen von Bleiglanz nach (304) gefundenen Verhältnisse erinnert.

1) Auch als Wachstumsfläche beobachtet.

Ferner erscheint bemerkenswert, daß die *Cu*- und *Sb*-Atome nahe in den identischen Ebenen $(104)_0$ liegen und dort ein dichtgepacktes, abwechselnd quadratisches und hexagonales Netz bilden. Senkrecht zu der Zwillingssebene folgen somit fast ebene Schichten von Metallatomen und stärker gewellte von Schwefelatomen aufeinander (Fig. 4b). Dies entspricht ungefähr den Verhältnissen bei Kontaktzwillingen von Zinkblende und Bleiglanz nach (111). Nach G. Aminoff und B. Broomé (1) ist hier den beiden Individuen ein Teil der Struktur, also mindestens eine Schicht von Metall- oder Schwefelatomen gemeinsam. Hierdurch erklärt sich die Exaktheit der Zwillingsstellung.

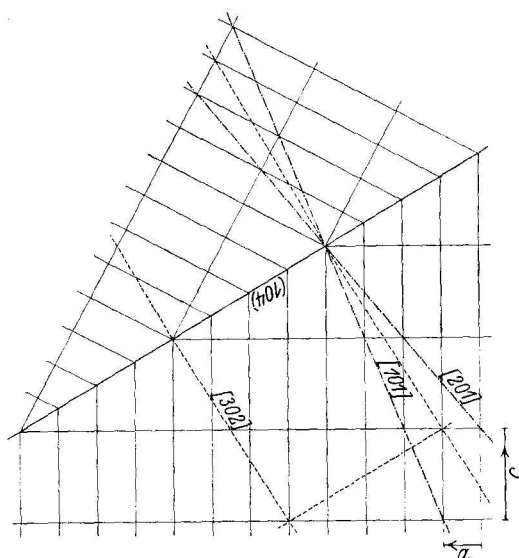


Fig. 4a.

Als Kontaktebene für die Zwillinge von Wolfsbergit käme demnach die Metallebene $(104)_0$ in Betracht, da diese, wenn man von der leichten Wellung absieht, in den beiden Einzelindividuen übereinstimmt und somit als gemeinsamer Strukturbezirk fungieren kann. Denkt man sich die beiden Einzelkristalle in Spiegelstellung zueinander befindlich, dann ändert sich die Koordination der Metallatome in der Verwachsungsebene z. T. beträchtlich. Ein Teil der *Cu*-Atome z. B. wäre von sechs, ein Teil von zwei *S*-Atomen umgeben, ferner käme eine ebene Umgebung durch vier *S*-Atome vor. Da für die Metallatome der erwähnten Ebene $(104)_0$ in Richtung $[411]$ eine Pseudoperiode mit der

Länge $\frac{T_{[411]}}{2}$ vorhanden ist, kommt auch die Möglichkeit in Betracht, daß die Verwachsungsebene als Gleitspiegelebene mit der Gleitkomponente $\frac{4a + b + c}{2}$ fungiert. Diese Deutung befriedigt mehr,

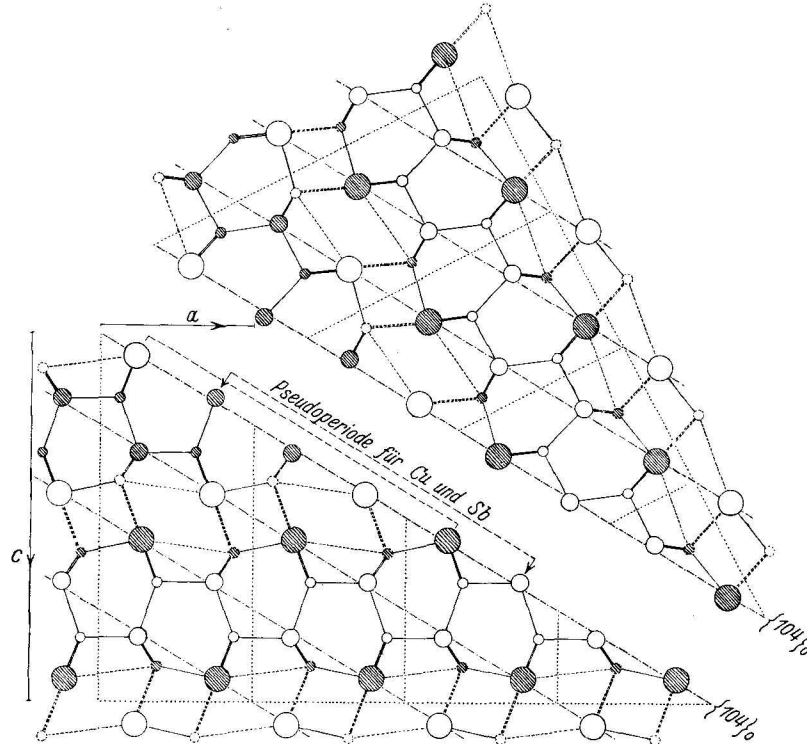


Fig. 4 b: Bezeichnung der Atome wie in Fig. 3.

Fig. 4a, 4b. Geometrische Diskussion der Verzwilligung von Wolfsbergit. Zwillingengesetz: (104) Zwillinge- und Verwachsungsebene.

Erläuterung: Fig. 4a soll zeigen, inwieweit die Homogenität über die Zwillingengrenze hinaus erhalten bleibt.

In 4b wird die Frage diskutiert, welche Atomschicht als Kontaktebene fungieren kann und ob die Einzelindividuen sich in Spiegelstellung oder Gleitspiegelstellung befinden.

da die Änderung der Koordination geringer ist wie im ersten Falle. Für die Kupferatome der Verwachsungsebene ergeben sich nunmehr nur die Koordinationszahlen 3 und 5. Auch für die Sb-Atome liegen die Verhältnisse günstiger. Bezüglich der Einzelheiten sei auf Fig. 4b verwiesen.

H. Schneiderhöhn und P. Ramdohr geben für Emplektit Zwillingbildung — nicht polysynthetisch — mit ebener Verwachsungsfläche an, wobei das Zwillingsgesetz noch unbekannt ist. Dies nimmt nicht wunder, da die bisher gebräuchliche Aufstellung von Weisbach sehr kompliziert ist und der Isomorphie von Wolfsbergit und Emplektit nicht gerecht wird. Es wird zu prüfen sein, ob etwa die genannte Verzwilligung von Emplektit sich nach nunmehriger Kenntnis der kristallographischen Beziehungen zu Wolfsbergit als identisch mit der dort von Penfield angegebenen erweist oder ob es sich um ein weiteres Zwillingsgesetz handelt.

IX. Zusammenhänge zwischen Morphologie und Struktur sowie strukturelle Beziehungen zum Antimonit.

Die Bedeutung des Zonenbegriffes für das Verständnis der morphologischen Eigenart eines Kristalles und des Zusammenhanges von Morphologie und Struktur ist vor allem durch die Arbeiten von P. Niggli (19—22) und dessen Schülern klargelegt worden. Es soll hier keine Statistik der Flächenformen von Wolfsbergit und Emplektit aufgestellt werden, was ohnehin bei der Seltenheit des Materiales nur bedingten Wert besäße, sondern es möge der Hinweis auf einige augenfällige morphologische Erscheinungen und ihren Zusammenhang mit der Struktur genügen.

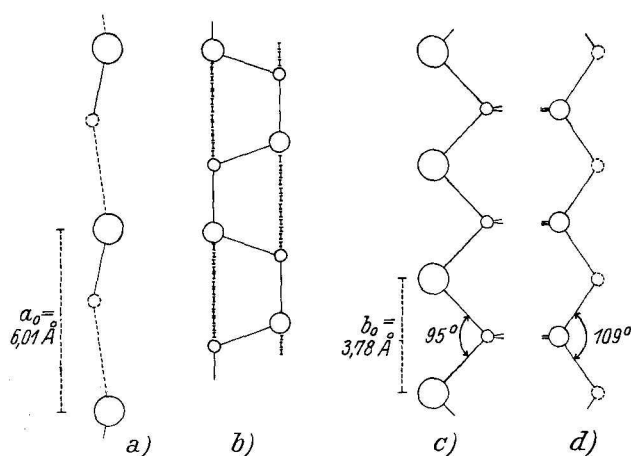


Fig. 5. a, b: Bindungen $Sb-S$ und $Cu-S$ längs der a -Achse. c, d: Bindungen $Sb-S$ und $Cu-S$ längs der Nadelachse. Bezeichnung der Atome wie in Fig. 3.

Die Nadelform von Emplektit, entsprechend die gestreckte Form von Wolfsbergit, ist bedingt durch die starken Attraktionskräfte im Kristall längs der *b*-Achse. Infolge der Vertikalstellung einer Kante

der oben erwähnten $\begin{array}{c} S_{II} \\ \diagdown \\ Cu \\ \diagup \\ S_I \end{array}$ - und $\begin{array}{c} Cu \\ \diagdown \\ S_{II} \\ \diagup \\ Sb \end{array}$ -Tetraeder, bzw. des

einem *Sb*-Atom nächst benachbarten Dreieckes von *S*-Atomen, ist der Kristall in dieser Richtung aus Zickzackketten $\dots Cu-S_I-Cu \dots$ und $\dots Sb-S_{II}-Sb \dots$ (Fig. 5) mit kürzesten Abständen zwischen Metall- und Schwefelatomen aufgebaut. Inwieweit in diesen Ketten neben den Abständen ungleichartiger Atome auch denjenigen zwischen gleichartigen Atomen eine physikalische Bedeutung zukommt, bleibe an dieser Stelle unentschieden. Da hier zum mindesten keine reinen Ionengitter vorliegen, sind die beiden Prinzipien zu berücksichtigen.

Auch längs der *a*-Achse finden sich Ketten aus Kupfer- und Schwefel-, ferner aus Antimon- und Schwefelatomen, wie Fig. 5 zeigt. Doch sind jene Ketten von etwas komplizierterem Bau wie die längs der Nadelachse vorhandenen und die *Sb-S*-Ketten enthalten abwechselnd Glieder mit kürzeren und längeren Abständen *Sb-S_I*. Die immerhin noch beträchtliche Attraktion in Richtung der *a*-Achse bewirkt das tafelförmige Wachstum der Fläche (001) (vgl. Fig. 1) und kommt ferner durch eine verhältnismäßig gute Besetzung der betreffenden Zone zum Ausdruck.

Keine Attraktionslinien sind längs der *c*-Achse vorhanden, woraus sich die ganz untergeordnete Bedeutung dieser Zone erklärt.

C. Gottfried und E. Lubberger geben für Antimonit die Gitterkonstanten $a_0 = 11,39 \text{ \AA}$, $b_0 = 11,48 \text{ \AA}$, $c_0 = 3,89 \text{ \AA}$ und — unter Voraussetzung der rhombisch holoedrischen Kristallklasse — die Raumgruppe V_h^{16} (10).

Wegen der interessanten strukturellen und morphologischen Beziehungen, die sich im Laufe dieser Arbeit zwischen Antimonit und Wolfsbergit ergaben, und der nicht ganz einheitlichen Angaben in der Literatur (12) erschien die nochmalige Prüfung der Holoedrie des Antimonits nicht überflüssig. Nach dem Ergebnis der Raumgruppenbestimmung mußte man nur die Nadelrichtung = *c*-Achse auf Polarität prüfen, da sich das Vorhandensein oder Fehlen der Spiegelebenen (001) durch keine Auslöschung röntgenographisch zu erkennen gibt.

Die Untersuchung wurde im Leipziger Institut durch Herrn Dr. M. Seebach durchgeführt (30). Seebach erzielte auf der Spaltfläche (010) einwandfrei disymmetrische Ätzfiguren, so daß die Holoedrie des

Antimonits und damit die Raumgruppe V_h^{16} , wenn man von prinzipiellen Bedenken gegen die Ätzmethode absieht, außer Zweifel steht¹⁾.

Die Untergruppe C_s^1 von Antimonit entspricht nun ganz derjenigen von Wolfsbergit, auch bezüglich der Orientierung der Symmetrieelemente zur Hauptwachstumsrichtung. Wir können aus diesem Grunde die oben durchgeführte Strukturdiskussion von Wolfsbergit prinzipiell unverändert auf den Antimonit übernehmen und kommen, wenn wir Abstände $S-S$ oder $Sb-Sb \leq 1,945 \text{ \AA}$ ablehnen, zu dem Ergebnis, daß sämtliche Atome vierzählige Lagen in den Symmetrieebenen $(001)_4$, $(00\bar{1})_4$ einnehmen. Dieses Resultat ist völlig analog dem bei Wolfsbergit und Emplektit gewonnenen. Wir schließen hieraus, daß mit großer Wahrscheinlichkeit auch im Antimonitkristall Ketten von Sb - und S -Atomen längs der Nadelachse vorhanden sind, woraus sich ähnlich wie bei Wolfsbergit und Emplektit die Bevorzugung dieser Wachstumsrichtung erklären würde.

Möglicherweise beruht auch der nadelförmige Habitus bei anderen Sulfosalzen auf dem gleichen Prinzip. Einen Hinweis hierauf bietet der Zinkenit, $PbSb_2S_4$, wo die Pseudoperiode der schweren Metallatome in Richtung der Nadelachse vom Verfasser zu $4,33 \text{ \AA}$ bestimmt wurde.

Die Formel von Antimonit ist nach der hier gegebenen Strukturdiskussion zu schreiben: $SbSbSSS$. Die Strukturbestimmung ist in Angriff genommen worden.

Zusammenfassung.

Die Struktur von Wolfsbergit wurde mit Hilfe der Schwenk- und Weißbergmethode bestimmt. Die rhombische Elementarzelle — mit vier Molekülen $CuSbS_2$ — hat die Kantenlängen:

$$a_0 = 6,01 \text{ \AA}, \quad b_0 = 3,78 \text{ \AA}, \quad c_0 = 14,46 \text{ \AA}.$$

Die Raumgruppe ist V_h^{16} , wobei $(010)_4$, $(0\bar{1}0)_4$ Symmetrieebenen. Die Atome besetzen folgende Lagen:

$$\begin{aligned} 4 \text{ Cu:} & \quad u_1, \frac{3}{4}, w_1; \bar{u}_1, \frac{1}{4}, \bar{w}_1; u_1 + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \bar{w}_1 + \frac{1}{2}; \bar{u}_1 + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, w_1 + \frac{1}{2}. \\ 4 \text{ Sb:} & \quad u_2, \frac{1}{4}, w_2; \bar{u}_2, \frac{3}{4}, \bar{w}_2; u_2 + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \bar{w}_2 + \frac{1}{2}; \bar{u}_2 + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, w_2 + \frac{1}{2}. \\ 4 \text{ S}_I: & \quad u_3, \frac{1}{4}, w_3; \bar{u}_3, \frac{3}{4}, \bar{w}_3; u_3 + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \bar{w}_3 + \frac{1}{2}; \bar{u}_3 + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, w_3 + \frac{1}{2}. \\ 4 \text{ S}_{II}: & \quad u_4, \frac{3}{4}, w_4; \bar{u}_4, \frac{1}{4}, \bar{w}_4; u_4 + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \bar{w}_4 + \frac{1}{2}; \bar{u}_4 + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, w_4 + \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

1) Ich danke Herrn Dr. M. Seebach für die freundliche Mitteilung dieser Ergebnisse.

Die Parameter wurden vollständig mit Hilfe von Intensitätsberechnungen bestimmt zu:

$u_1 = \frac{3}{4} \pm 0,01$	$u_2 = 0,228 \pm 0,005$	$u_3 = \frac{5}{8} \pm 0,015$	$u_4 = \frac{1}{8} \pm 0,015$
$w_1 = \frac{7}{40} \pm 0,005$	$w_2 = \frac{1}{16} \pm 0,002$	$w_3 = 0,097 \pm 0,005$	$w_4 = \frac{7}{40} \pm 0,005$

Da die *Cu*- und *Sb*-Atome je einen ungefähr (100)-flächenzentrierten Gitterkomplex bilden, ließ sich durch Verwendung der Reflexe (*hkl*), mit $k+l = \text{ungerade}$, auch für die Parameterbestimmung der Schwefelatome eine große Sicherheit erreichen.

Je 2 + 2 Schwefelatome umgeben ein Kupferatom als reguläres Tetraeder. Mittlerer Abstand *Cu*—*S* = 2,30 Å.

Die *Sb*-Atome werden unregelmäßig von Schwefelatomen umlagert. Kürzester Abstand *Sb*—*S* = 2,44 Å. Die einem Antimonatom nächst benachbarten drei *S*-Atome bilden ein einseitig gelegenes, fast gleichseitiges Dreieck mit der Seitenlänge 3,74 Å. Mit drei weiteren *S*-Atomen ergibt sich eine verzerrt oktaedrische Umgebung.

Die morphologische Erscheinungsweise wurde strukturell begründet, die Beziehungen der Spaltbarkeit und Verzwilligung zur Kristallstruktur wurden diskutiert.

Emplektit, *CuBiS₂*, ist isomorph mit Wolfsbergit. Die Gitterkonstanten sind:

$$a_0 = 6,12 \text{ \AA}, \quad b_0 = 3,89 \text{ \AA}, \quad c_0 = 14,51 \text{ \AA}.$$

Die Parameterwerte weichen nach überschlägiger Schätzung der Intensitätsverhältnisse nur wenig von den bei Wolfsbergit bestimmten ab.

Die geometrische Strukturdiskussion des Antimonits ergab, daß wahrscheinlich sämtliche Atome in den Spiegelebenen $(001)_4$, $(001)_3$ liegen. Diese Ebenen folgen wie bei Wolfsbergit und Emplektit längs der Nadelachse in einem engen Abstände von 1,95 Å aufeinander.

Zum Schlusse danke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft wärmstens für die Gewährung eines Forschungsstipendiums, wodurch die vorliegende Arbeit ermöglicht wurde. Ferner danke ich den Herren Professoren Dr. K. H. Scheumann und Dr. E. Schiebold für vielfache Anregung, Beratung und Unterstützung. Herr Geheimrat Prof. Dr. R. Brauns, Bonn, überließ mir das wertvolle Originalmaterial von Wolfsberg, Herr Prof. Dr. H. von Philipsborn, Freiberg, einen historischen Originalkristall von Guadiz aus der Arbeit von Breithaupt, ferner zwei Emplektitnadeln. Beiden Herren bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Literatur.

1. G. Aminoff und B. Broomé, Z. Krist. **80**, 355. 1931.
2. J. D. Bernal, Ergebnisse der modernen Metallforschung, in Ergebnisse der Technischen Röntgenkunde, Bd. II, Leipzig 1931.
3. W. L. Bragg und J. West, Z. Krist. **69**, 118. 1928.
4. W. L. Bragg, The Structure of Silicates, Z. Krist. **74**, 237. 1930.
5. C. Doelter und H. Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie IV, 1. Hälfte, Dresden und Leipzig 1926.
6. H. Ehrenberg, Z. Krist. **75**, 379. 1930.
7. P. P. Ewald und C. Hermann, Strukturbericht 1913—1928 der Zeitschrift für Kristallographie, Leipzig 1931.
8. V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, Oslo 1926.
9. Derselbe, Kristallchemie, Fortschr. Miner. Krist. u. Petr. **15**, 73. 1931.
10. C. Gottfried und E. Lubberger, Z. Krist. **71**, 257. 1929.
11. F. Halla, Z. Krist. **82**, 316. 1932.
12. C. Hintze, Handbuch der Mineralogie, Bd. 1, 1. Abteilung. Leipzig 1904.
13. W. Hofmann, Z. Krist. **75**, 158. 1930.
14. Derselbe, Z. Krist. **78**, 279. 1931.
15. R. W. James und G. W. Brindley, Z. Krist. **78**, 470. 1931.
16. H. Laspeyres, Z. Krist. **19**, 417. 1891.
17. F. Machatschki, Norsk geol. Tidsskr. **10**, 23. 1928.
18. Derselbe, Z. Krist. **68**, 204. 1928.
19. P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, Leipzig 1919.
20. Derselbe, Z. Krist. **58**, 490. 1923.
21. Derselbe, Lehrbuch der Mineralogie I u. II, Berlin 1924 u. 1926.
22. Derselbe, Z. Krist. **63**, 49. 1926.
23. I. Oftedal, Z. Krist. **83**, 9. 1932.
24. L. Pauling und L. O. Brockway, Z. Krist. **82**, 488. 1932.
25. S. L. Penfield und A. Frenzel, Z. Krist. **28**, 598. 1897.
26. E. Schiebold, Fortschr. Miner. Krist. u. Petr. **11**, 113. 1927.
27. Derselbe, Abh. Sächs. Ges. **40**, Nr. 5. 1929.
28. Derselbe, Methoden der Kristallstrukturbestimmung mit Röntgenstrahlen, I. Die Lauemethode, Leipzig 1932.
29. H. Schneiderhöhn und P. Ramdohr, Lehrbuch der Erzmikroskopie II, Berlin 1931.
30. M. Seebach, noch unveröffentlicht.
31. H. Ungemach, C. r. **169**, 918. 1919.
32. A. Weisbach, Pogg. Ann. **128**, 435. 1866.

Eingegangen den 3. September 1932.