

## Über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze

### II. Zur Struktur des Freieslebenits, $PbAgSbS_3$

Von ERWIN HELLNER

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 6. Mai 1957)

#### Abstract

The structure of freieslebenite can be deduced in a simple way from the NaCl-(PbS)-type. PATTERSON diagrams show only maxima with special parameters and explain the "ideal" structure of freieslebenite. In this case the superposition method cannot be used to find the real positions of the atoms, especially the deviations from the "ideal" structure. The refinement of the structure was carried out by the method of trial and error. A discussion is given why such a complex sulfide crystallizes in a structure which can be interpreted as a deformation of the PbS-structure.

#### Zusammenfassung

Die Struktur des Freieslebenit kann in einfacher Weise vom NaCl-(PbS)-Typ abgeleitet werden. Die PATTERSON-Diagramme zeigen nur Maxima mit speziellen Parametern und erklären die „Ideal“-Struktur des Freieslebenit. Die Superpositionsmethode kann in diesem Fall nicht angewendet werden, um die Atom-Parameter, besonders ihre Abweichungen von der „Ideal“-Struktur, zu bestimmen. Mit Hilfe der „trial and error“-Methode wurde die Parameterverfeinerung durchgeführt. Es werden die Gründe aufgezeigt, warum die Struktur des Freieslebenit als ein deformierter PbS-Typ aufgefaßt werden kann.

Die einzigen bisher bekanntgewordenen röntgenographischen Untersuchungen an Einkristallen des Freieslebenits wurden von PALACHE, RICHMOND und WINCHELL 1938 mitgeteilt. Sie bestimmten über Dreh- und WEISSENBERG-Aufnahmen die Größe der Elementarzelle und die Raumgruppe:  $a = 7,53$ ,  $b = 12,79$ ,  $c = 5,88$  Å,  $\beta = 92^\circ 14'$ ,  $C_{2h}^5 - P2_1/n$ . Aus der chemischen Analyse von v. PAYR (1860) wurde die Formel  $Ag_5Pb_3Sb_5S_{12}$  abgeleitet.

### Experimenteller Teil

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurden Freieslebenit-Proben von Příbram (Böhmen) und von Hiendelaencina (Spanien)<sup>1</sup>, verwendet. Die von PALACHE, RICHMOND und WINCHELL gefundenen systematischen Auslöschungen

$$(h0l) \text{ mit } h \text{ ungerade, } (0k0) \text{ mit } k \text{ ungerade}$$

wurden bestätigt und führen in dieser Aufstellung zur Raumgruppe  $C_{2h}^5 - P2_1/a$ . Die Ausmessungen von Einkristall-, WEISSENBERG- und GUINIER-Aufnahmen ergaben für  $c = 5,95 \pm 0,01 \text{ \AA}$ .

Die Einkristallaufnahmen wurden mit kristallreflektierter monochromatischer Strahlung hergestellt. Verwendet man den Monochromator an der Strichfokussseite einer Röntgenröhre, so ergeben sich auf den Einkristallaufnahmen langgestreckte Reflexe. Die Intensitäten dieser Reflexe können wie Linien von Pulveraufnahmen photometriert werden. Der Einfluß der Kristallform auf die Form des Reflexes wird durch diese Methode ausgeschaltet; eine Integration jedes einzelnen Reflexes ist daher nicht erforderlich. Da der Freieslebenit — wie der größte Teil der Silberspießglanze — sehr spröde ist, war es nicht möglich, Kristalle mit einem gewünschten Habitus für die Einkristallaufnahmen herzustellen. Es konnten nur Kristallsplitter mit sehr unterschiedlicher Form für die Röntgenaufnahmen erhalten werden. Auf eine Absorptionskorrektur der Intensitäten wurde aus diesem Grunde verzichtet.

### Strukturanalyse

Sieht man die Auslöschungsregeln für den Freieslebenit als charakteristisch und nicht als zufällig an, so werden diese allein durch  $P2_1/a$  erklärt. In dieser Raumgruppe gibt es nur eine 4-zählige Punktlage; die Metalle der Formel  $Ag_5Pb_3Sb_5S_{12}$  können aber nicht auf 4-zählige

<sup>1</sup> Den Herren Professoren FRONDEL, RAMDOHR und TOKODY bin ich für die Überlassung von wertvollem Untersuchungsmaterial dankbar. Herr Prof. FRONDEL stellte auch den Original-Freeslebenit-Kristall zur Verfügung, den PALACHE, RICHMOND und WINCHELL (1938) für ihre Untersuchungen verwendeten.

Ein Teil der zugesandten Proben erwies sich als Andorit oder Diaphorit. In den meisten Fällen konnte diese Entscheidung schon auf Grund der goniometrischen Vermessungen getroffen werden. Die Röntgenaufnahmen bestätigten diese Ergebnisse. Als Andorit erwiesen sich Proben aus der Grube Himmelsfürst bei Freiberg in Sa. und Felsöbanya, Ungarn. Als Diaphorit erwiesen sich Proben aus Bräunsdorf in Sa., Freiberg in Sa. und eine Probe aus Hiendelaencina, Spanien.

Punktlagen ohne statistische Besetzung aufgeteilt werden ( $Z = 1$ ). Da es in den beiden hemiedrischen Raumgruppen  $Pa$  bzw.  $P2_1$  nur 2-zählige Punktlagen gibt, wäre auch in diesen eine statistische Besetzung einzelner Punktlagen notwendig.

Tabelle 1. *Ableitung der Formel für den Freieslebenit aus der chemischen Analyse*

	1	2	3	4	5
<i>Fe</i>	0,63	0,011	} 4,83	0,23	—
<i>Ag</i>	23,08	0,214		4,47	4
<i>Pb</i>	30,77	0,148	3,11	3,09	4
<i>Sb</i>	27,11	0,223	4,78	4,66	4
<i>S</i>	18,41	0,574	12,31	12,00	12
	100,00		25,03	24,45	24

Spalte 1: Analyse von PAYR (1860); Spalte 2: Atomverhältnisse; Spalte 3: Anzahl der Atome in der Zelle nach PALACHE, RICHMOND und WINCHELL (1938); Spalte 4: Andere Möglichkeit, die Anzahl der Atome in der Zelle zu berechnen; Spalte 5: Anzahl der Atome, wie sie für die Strukturanalyse eingesetzt wurde. „Idealisierte Formel“.

Im folgenden wird daher die von PALACHE, RICHMOND und WINCHELL herangezogene chemische Analyse von PAYR erneut diskutiert. In Tab. 1 sind die Spalten 1 bis 3 der Arbeit von PALACHE, RICHMOND und WINCHELL entnommen. Spalte 1 gibt die chemische Analyse wieder, Spalte 2 das Atomverhältnis. In Spalte 3 sind die Anzahl der Atome in der Elementarzelle errechnet, so wie sie PALACHE, RICHMOND und WINCHELL vorschlugen und wie sie der chemischen Formel zugrunde gelegt wurden. Auffallend ist, daß diese Autoren nicht eine ganze Zahl von *S*-Atomen für den Inhalt der Elementarzelle voraussetzen. In Spalte 4 ist daher von der Annahme, daß 12,31 *S*-Atome in der Elementarzelle enthalten sein sollen, abgewichen; statt dessen wurden 12 *S*-Atome pro Elementarzelle angenommen. Dann ergeben sich andere Werte für die Anzahl der *Ag*-, *Pb*- und *Sb*-Atome. Da aus einigen sulfidischen Erzen — auch von Bleiglanz — bekannt ist, daß *Ag*- und *Sb*-Atome auf *Pb*-Punktlagen in geringem Umfang statistisch verteilt sein können, wurde für die vorliegende Strukturbestimmung des Freieslebenits die Formel  $Ag_4Pb_4Sb_4S_{12} = AgPbSbS_3$  angenommen. Diese Formel läßt sich auch in der Form  $Ag_2S \cdot 2PbS \cdot Sb_2S_3$  schreiben; für die Formel von PALACHE, RICHMOND und WINCHELL ist diese Schreibweise nicht möglich, da sich aus ihr ein *S*-Unterschub ergibt. Mit der gemessenen Dichte von 6,23 (PAYR) bzw. 6,20 (PALACHE, RICHMOND und WINCHELL) wurde das Molekulargewicht der Elementar-

zelle errechnet,  $M_0 = 2145$ . Aus der Formel der zuletzt genannten Autoren ergibt sich ein berechnetes  $M_0$  von 2148; mit der vorgeschlagenen Formel  $Pb_4Ag_4Sb_4S_{12}$  ergibt sich ein  $M_0$  von 2131. Die Unterschiede sind gering und rechtfertigen die Aufstellung der idealisierten Formel.

Die PATTERSON-Projektionen der drei Zonen [001], [010] und [100] enthalten nur Maxima mit speziellen Parametern. Aus der PATTERSON-Projektion auf (001) ergeben sich Maxima mit den Parametern

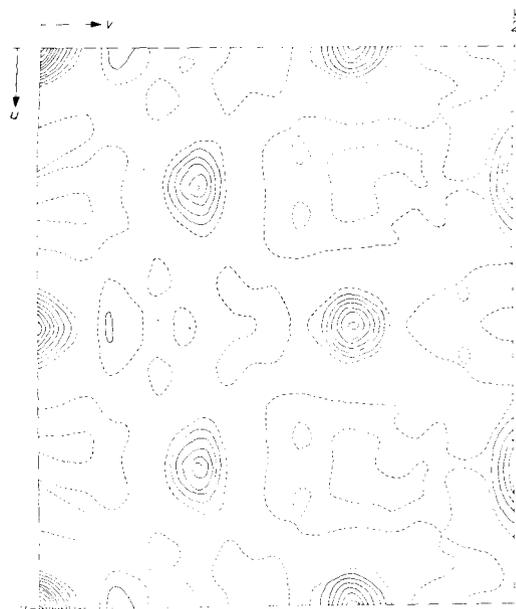


Abb. 1. PATTERSON-Projektion des Freieslebenit auf (001),  $P_{(uv)} = |F_{00}|^2$

$\frac{1}{2}0$ ,  $\frac{1}{4}\frac{1}{6}$ ,  $0\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{2}\frac{1}{3}$  und  $\frac{1}{4}\frac{1}{2}$  (Abb. 1). Die Superpositionsmethode kann im Fall des Freieslebenits also nicht mit Erfolg angewandt werden (THOMAS und MCLACHLAN, JR., 1952), da alle auftretenden Maxima im PATTERSON-Diagramm spezielle Parameter haben.

Die PATTERSON-Projektionen sind nur zu interpretieren, wenn man für die Raumgruppe  $P2_1/a$  folgende „Ideal“-Struktur für den Freieslebenit voraussetzt:

$Me_I$ in 4(a) : $x y z$ mit $\frac{1}{8} \frac{1}{12} \frac{1}{4}$	$S_I$ in 4(a) : $x y z$ mit $\frac{1}{8} \frac{1}{12} \frac{3}{4}$
$Me_{II}$ in 4(a) : $x y z$ mit $\frac{1}{8} \frac{5}{12} \frac{1}{4}$	$S_{II}$ in 4(a) : $x y z$ mit $\frac{1}{8} \frac{5}{12} \frac{3}{4}$
$Me_{III}$ in 4(a) : $x y z$ mit $\frac{3}{8} \frac{3}{12} \frac{3}{4}$	$S_{III}$ in 4(a) : $x y z$ mit $\frac{3}{8} \frac{3}{12} \frac{1}{4}$

Diese „Ideal“-Struktur entspricht dem *NaCl-(PbS)-*Typ, was auch aus den Gitterkonstanten der Elementarzelle abgeleitet werden kann:

$$\begin{aligned} a \text{ des Freieslebenits} &\simeq a \cdot \sqrt{2} \text{ des } PbS\text{-Gitters} \\ b \text{ des Freieslebenits} &\simeq \frac{3}{2}a \cdot \sqrt{2} \text{ des } PbS\text{-Gitters} \\ c \text{ des Freieslebenits} &\simeq a \quad \text{des } PbS\text{-Gitters} \end{aligned}$$

### Parameter-Verfeinerung

Für die Parameter-Verfeinerung mit Hilfe von FOURIER-Synthesen bietet sich die Projektion auf (001) an, denn hier liegen in der Projektion nur 1 *Me*- und 1 *S*-Atom übereinander. In allen anderen Projektionen liegen mehrere *Me*- und *S*-Atome übereinander, so daß für diese Zonen nur eine Parameterverfeinerung über die „trial and error“-Methode durchgeführt werden konnte. Aus diesem Grunde scheint es wünschenswert, dreidimensionale FOURIER-Synthesen zu rechnen.

Wählt man als Atomformfaktor für die drei *Me*-Punktlagen zunächst einen gemittelten Wert von  $\frac{Ag + Pb + Sb}{3}$ , so werden mit den „idealen“ Parametern nur  $F_{(hko)}$  für die starken Reflexe berechnet. Diese starken Interferenzen, und nur sie treten als starke Interferenzen auf, stellen die Reflexe eines monoklin-deformierten Bleiglanzgitters dar; es werden mit dieser Atomverteilung

$$\begin{aligned} F_{(hko)} &\text{ nur mit } h \equiv 0 \pmod{4} \text{ und } k \equiv 0 \pmod{6} \\ \text{sowie } F_{(hko)} &\text{ nur mit } h \equiv 2 \pmod{4} \text{ und } k \equiv 3 \pmod{6} \end{aligned}$$

berechnet (siehe Tab. 2).

Die Reflexe, für sich allein betrachtet, stellen ein innenzentriertes Gitter mit  $a' \sim b' \sim \frac{1}{2} a_{PbS} \cdot \sqrt{2}$  dar; auch das reziproke Gitter ist innenzentriert.

Nach BUERGER (1954, 1956) kann ein solches Gitter eine „substructure“ beschreiben. BUERGER (1956) definiert einen Kristall mit einer „substructure“ folgendermaßen: „Such a crystal has a relatively complex pattern of atoms, yet the pattern is somehow based upon a complication of a simpler pattern. The simpler pattern is called ‘substructure’, while the set of atoms responsible for the complication is called the ‘complement structure’”. BUERGER gibt als Beispiel die Struktur des Pektoliths,  $Ca_2NaHSi_3O_8$ , an; die *Ca*-Atome und einige *O*-Atome bilden eine „substructure“, während die *Na*- und *Si*-Atome sowie die restlichen *O*-Atome als „complement structure“ zu deuten sind.

Als ein Grenzfall ist nun denkbar, daß die gleichen Atome, die die „substructure“ bilden, auch für die „complement-structure“ verantwortlich sind. In diesem Fall kann die „substructure“ als „ideales“ Gitter angesehen werden;

während die „complement-structure“ die Abweichungen von den Parametern der „idealen“ Struktur angibt. Strukturen dieser Art liegen unter anderem bei den Spießglanzen Freieslebenit, Diaphorit, Schapbachit, Miargyrit und Lengenbachit vor. Im Fall des Freieslebenits wurde die Parameterverfeinerung noch nicht über die PATTERSON-Synthese der „complement-structure“ durchgeführt, da die gemessenen Intensitäten mit Hilfe des Absorptionsfaktors nicht korrigiert werden konnten.

Tabelle 2. Vergleich der beobachteten und berechneten  $F_{(hko)}$  von Freieslebenit, Hiendelaencina, Spanien.

WEISSENBERG-Aufnahme R 1236b, K 7, Probe 11

k =	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
h + 0	beob.		10		23		85		-		50		63		20		36
	ber.		- 14		- 22		- 165		+ 11		- 26		+ 110		- 5		+ 26
1		6	10	9	13	-	16	18	13	16	19	-	19	-	17	11	
		+ 21	- 13	- 6	+ 24	- 12	- 36	- 24	- 22	+ 16	- 23	+ 3	+ 20	+ 18	+ 1	- 17	
2		21	13	14	76	15	-	24	31	11	85	14	15	55	28	12	61
		+ 34	+ 14	- 15	+ 175	- 17	- 2	- 27	- 22	+ 6	- 125	+ 13	- 4	+ 18	+ 24	- 2	+ 68
3		10	9	16	-	19	10	22	-	23	-	23	12	18	-	17	
		- 25	+ 17	+ 6	+ 21	+ 16	- 12	+ 22	- 9	- 14	- 29	- 17	+ 16	- 24	+ 1	+ 16	
4		100	24	14	56	25	30	108	34	-	41	32	26	69	31	19	
		+ 133	- 27	- 4	+ 56	+ 14	- 13	- 121	- 29	- 2	- 44	- 19	+ 10	- 50	+ 23	- 7	
5		25	27	-	39	19	25	14	24	12	23	-	24	12	-		
		- 19	- 21	+ 6	- 26	+ 10	+ 7	+ 19	+ 14	- 13	+ 26	- 6	- 12	- 10	- 6		
6		78	14	27	110	48	-	60	22	39	60	29	11	28			
		- 63	- 5	+ 21	- 95	+ 29	+ 1	+ 57	+ 10	- 14	+ 79	- 28	- 4	- 48			
7		26	36	19	36	19	-	35	33	27	24	15					
		+ 22	- 19	- 2	- 19	- 18	+ 7	- 24	+ 14	- 6	+ 17	+ 13					
8		88	44	-	85	13	44	78	44	-	36						
		+ 63	+ 28	- 1	- 66	- 2	+ 20	- 61	- 31	+ 4	+ 41						
9		50	-	-	22	48											
		+ 25	+ 19	- 4	+ 22	- 10											

Im nächsten Schritt der Strukturbestimmung des Freieslebenits wurden die  $Me$ -Punktlagen mit Atomen unterschiedlicher Atomformfaktoren besetzt, die „idealen“ Parameter aber noch beibehalten. Zusätzlich werden Reflexe mit den folgenden Auslöschungsbedingungen berechnet:

$$\begin{aligned}
 &F_{(hko)} \text{ mit } h \equiv 0 \pmod{4} \text{ und } k = 2n \\
 &F_{(hko)} \text{ mit } h \equiv 2 \pmod{4} \text{ und } k = 2n + 1 \\
 \text{und } &F_{(hko)} \text{ mit } h = 2n + 1 \text{ und } k = 2n + 1 \quad (\text{mit Ausnahme von } k \equiv 0 \pmod{3}).
 \end{aligned}$$

Berechnet man mit diesen  $F_{(hko)}$  eine FOURIER-Synthese, so ergeben sich zwar die unterschiedlichen Gewichte der Maxima entsprechend den eingesetzten Atomfaktoren, ihre Parameter behalten jedoch die „idealen“ Werte der angenommenen Ausgangsstruktur. Die beste Annäherung der berechneten an die beobachteten  $F$ -Werte wird erzielt, wenn die vier  $Pb$ -Atome die  $Me_1$ -Punktlage besetzen.

Um alle beobachteten schwachen Intensitäten erklären zu können, mußten die idealen Parameter geändert werden. Die Verfeinerung in der Zone [001] wurde über FOURIER-Synthesen durchgeführt. Für die Vorzeichenberechnung aller  $F_{(hko)}$  wurde statt des idealen Parameters der  $Me_I(Pb)$ -Punktlage mit  $x_I = \frac{1}{8} = 0,125$  (1) der Wert  $x = 0,120$  und (2) der Wert  $x = 0,130$  verwendet. Aus beiden Berechnungen wurden für die nächste FOURIER-Synthese nur die  $F_{(hko)}$  verwendet,

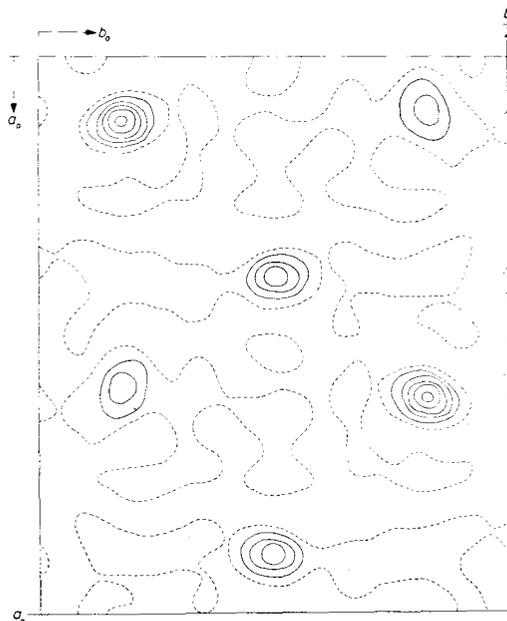


Abb. 2. FOURIER-Projektion des Freieslebenit auf (001),  $\varrho(xy) - F_{00}$

welche das gleiche Vorzeichen hatten. Die FOURIER-Synthese ergab, daß der  $x$ -Parameter kleiner als 0,125 ist. Außerdem verschoben sich die Maxima der  $Me_{II}$ - und  $Me_{III}$ -Punktlagen aus ihren idealen Lagen; die Verschiebungen der Maxima wurden deutlicher, wenn man für die Berechnung der FOURIER-Synthese alle  $F_{(hko)}$ -Werte verwendet, deren Vorzeichen mit dem Parameter  $x = 0,120$  ermittelt wurden. Über weitere FOURIER-Synthesen wurden die endgültigen Parameter in dieser Zone, und über die „trial and error“-Methode wurden die  $z$ -Parameter in den beiden anderen Zonen [100] und [010] gewonnen. Sie sind aus Tab. 3 zu entnehmen.

Abb. 2 gibt die abschließende FOURIER-Projektion auf (001) wieder; ihr wurden die  $x$ - und  $y$ -Parameter für die Metallatome entnommen.

Die acht leichten *S*-Atome, welche in der „Ideal“-Struktur genau über den Metallatomen liegen, dürften in dieser Projektion keine wesentliche Verschiebung der schweren Metallatome ergeben.

Tabelle 3. Parameter für die Struktur des Freieslebenits

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
<i>Pb</i>	.113	.085	.240
<i>Ag</i>	.095	.415	.240
<i>Sb</i>	.385	.256	.720
<i>S<sub>I</sub></i>	.100	.100	.740
<i>S<sub>II</sub></i>	.100	.413	.680
<i>S<sub>III</sub></i>	.340	.260	.140

In der (hier nicht reproduzierten) FOURIER-Projektion auf (100) liegen je ein *Pb* und ein *Ag*-Atom einerseits und zwei *Sb*-Atome andererseits übereinander; die *S*-Atome sind von den Abbruchwellen der schweren Metallatome überdeckt. Auch auf die Wiedergabe der FOURIER-Projektion auf (010) wurde verzichtet, da in ihr drei Metall- bzw. drei Schwefelatome mit unterschiedlichen Parametern übereinander liegen. Die Koordinaten der Maxima stellen nur Mittelwerte der Parameter von übereinanderliegenden Atomen dar.

Die Tabellen 2, 4 und 5 erlauben einen Vergleich der beobachteten und berechneten *F*-Werte für die Zonen [001], [100] und [010]. Obwohl eine Absorptionskorrektur nicht vorgenommen wurde, ergeben sich verhältnismäßig niedrige Werte für die Fehlerfaktoren:

$$R = \Sigma |F_{beob} - F_{ber}| / \Sigma F_{beob}.$$

Für die Zone [001] ist  $R = 0,41$ , für die Zone [100] ist  $R = 0,37$  und für die Zone [010] ist  $R = 0,31$ .

### Beschreibung der Struktur

Die Struktur des Freieslebenits kann als ein verzerrter *NaCl*-(*PbS*-) Typ aufgefaßt werden (Abb. 3). Auch morphologisch gehört der Freieslebenit eigentlich nicht zu den „Spieß“-Glanzen, denn seine Kristalle sind kurzprismatisch ausgebildet. Die Spaltbarkeit (110) entspricht der (100)-Spaltbarkeit des Bleiglanzes. In der Struktur haben alle Metallatome eine verzerrte oktaedrische Umgebung (Tab. 6). Das *Sb*-Atom hat mit drei Schwefelatomen einen kürzeren Abstand (2,46; 2,58 und 2,70 Å) und bildet gemeinsam mit diesen eine dreiseitige

Tabelle 4. Vergleich der beobachteten und berechneten  $F_{(0kl)}$  von Freieslebenit, Hiendelaencina, Spanien.

WEISSENBERG-Aufnahme R 1238n, K 10, Probe 11

$h \cdot k$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1 = 0	beob.		11		20		102		-		48		78		21		71
	ber.		- 9		- 22		-168		- 2		+ 25		+110		- 5		- 27
1		-	15	3	78	-	13	-	31	15	116	-	-	-	46	13	102
		+ 1	+ 10	- 1	+124	- 2	+ 1	- 9	- 11	- 2	- 54	+ 1	- 11	-	+ 15	+ 3	+ 64
2		50	43	20	-	29	21	120	37	30	-	37	-	100	-	22	-
		-16,8	+ 29	- 16	- 2	+ 28	+ 31	+128	- 31	- 8	+ 13	- 29	- 19	- 98	+ 22	+ 1	+ 1
3		-	20	19	111	19	-	-	19	40	115	26	-	-	59	24	88
		- 5	- 5	- 15	-115	+ 13	- 7	+ 4	+ 8	+ 14	+ 93	- 9	- 11	- 3	- 14	- 12	- 70
4		73	27	40	-	33	40	123	49	46	-	33	11	104	23		
		+105	- 41	+ 26	- 6	- 30	- 62	- 89	+ 38	- 23	- 8	+ 32	+ 24	+ 74	- 31		
5		6	8	38	110	39	8	11	55	31	89	30	13	8			
		- 11	+ 6	+ 33	+ 83	- 32	+ 11	+ 9	- 13	- 31	- 81	+ 26	+ 11	- 4			
6		74	23	49	-	41	32	86	31	39	17						
		- 72	+ 24	- 22	- 4	+ 28	+ 29	+ 78	- 34	- 25	+ 11						
7		22	27	39	61	42	20	13									
		+ 5	- 14	- 41	- 61	+ 41	- 20	- 4									

Pyramide, die aus den Strukturen anderer *Sb*-Spießglanze bereits bekannt ist.

Es gibt außer dem Freieslebenit,  $PbAgSbS_3$ , noch weitere Spießglanze, wie den Diaphorit ( $Pb_2Ag_3Sb_3S_8$ )<sup>2</sup>, den Schapbachit ( $AgBiS_2$ ) und den Miargyrit ( $AgSbS_2$ ), die der *NaCl*-(*PbS*-)Struktur unmittelbar verwandt sind.

Allen gemeinsam ist, daß sämtliche oktaedrische Lücken der kubisch dichtesten Kugelpackung der *S*-Atome besetzt sind. Es wurde (HELLNER 1956, 1957) deshalb

deshalb vorgeschlagen, die Spießglanze in Gruppen einzuteilen, die durch einen Faktor charakterisiert werden können, welcher die Besetzung der oktaedrischen Lücken angibt. Wenn

$$f_1 = (Pb + Ag + Sb)/S \text{ ist,}$$

gibt  $f_1 \times 100$

die prozentuale oktaedrische Besetzung der *Me*-Atome in einer dichtesten Kugelpackung aus *S*-Atomen an. Je größer  $f_1$  wird, um so bleiglanz-

Tabelle 5. Vergleich der beobachteten und berechneten  $F_{(hkl)}$  von Freieslebenit, Hiendelaencina, Spanien.

WEISSENBERG-Aufnahme R 1236h, K 7, Probe 11

$h \cdot k$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
1 = 0	beob.					36	138	92	114
	ber.					+ 34	-129	- 63	+ 63
1		62	87	51	77	-	67	36	104
		- 56	- 67	+ 45	+115	+ 1	-113	- 43	+ 72
2		82	72	62	21	98	25	72	77
		- 73	+ 63	-125	- 35	-168	- 32	+106	+ 61
3		56	72	31	92	-	71	26	97
		+ 51	+ 59	- 28	- 97	+ 5	+112	+ 26	- 75
4		41	56	21	87	20	51	51	
		- 56	- 56	+ 15	+105	+ 32	- 67	- 56	
5		46	46	77	6	87	15	77	
		- 55	+ 27	+ 90	- 11	-108	- 18	+ 57	
6			51	26	72	15	56		
			+ 38	- 6	- 72	- 30	+ 57		
7				41	22	41			
				- 43	+ 5	+ 55			

<sup>2</sup> Über die „Ideal“-Struktur des Diaphorits wird in einer weiteren Arbeit berichtet werden.

ähnlicher werden die Strukturen. Die zusammenhängenden  $PbS$ -Bereiche in den einzelnen Strukturen nehmen ab, wenn der Faktor  $f_1$  kleiner wird. Hierüber wird ausführlich berichtet, wenn die Ergebnisse

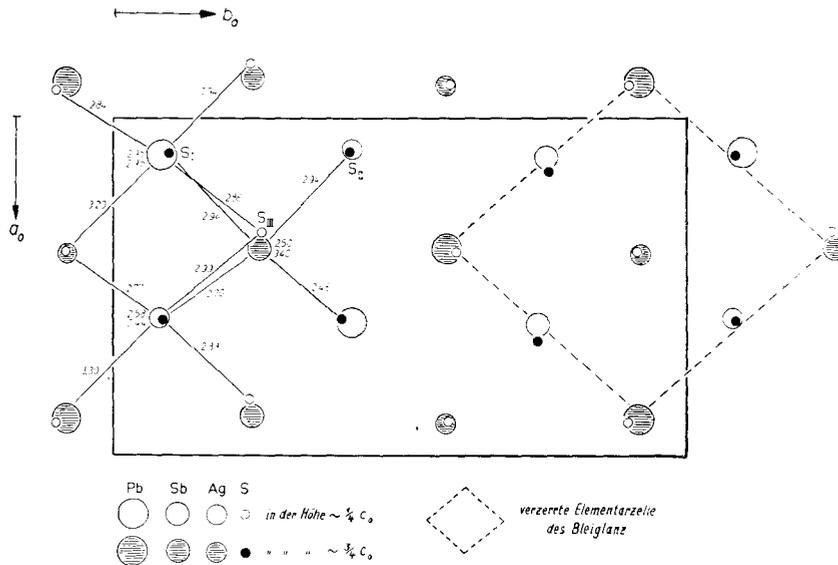


Abb. 3. Struktur des Freieslebenit projiziert auf (001); die Abstände  $Me-S$  sind in die Abbildung eingetragen

Tabelle 6. Atomabstände im Freieslebenit

	Pb	Sb	Ag	$S_I$	$S_{II}$	$S_{III}$
$S_I$	2,98	2,94	3,30	4,08	3,77	4,55
	2,99	2,46		4,33	4,70	3,58
	2,86				4,18	4,39
					3,80	3,61
$S_{II}$	3,11	2,72	2,70	4,02	3,40	4,23
		2,94	3,33	3,77	4,71	3,77
			2,62	4,18		4,58
				4,70		4,31
				3,80		4,08
$S_{III}$	2,89	3,45	2,79	4,55	4,31	3,77
	2,97	2,54	2,99	3,58	4,08	3,77
				4,38	4,58	
				3,61	4,23	
				4,43	3,77	

der Strukturbestimmungen am Meneghinit, Cosalit, Andorit, Fizelyit und Ramdohrit mitgeteilt worden sind<sup>3</sup>.

Im folgenden sei eine Einteilung der Bleiglanzgruppe nach strukturellen Gesichtspunkten unter Berücksichtigung der Spießglanze mit Bleiglanzstruktur gegeben:

*Bleiglanzgruppe*,  $f_1 = 1$

a) *Bleiglanz-Untergruppe*

Bleiglanz,  $PbS$ ; Oldhamit,  $CaS$ ; Alabadin,  $\alpha\text{-MnS}$ ; Clausthalit,  $PbSe$ ; Altait,  $PbTe$ ; Hoch-Schapbachit,  $\alpha\text{-AgBiS}_2$ .

b) *Freieslebenit-Untergruppe*

Freieslebenit,  $PbAgSbS_3$ ; Diaphorit,  $Pb_2Ag_3Sb_3S_8$ ; Schapbachit,  $AgBiS_2$ .

c) *Miargyrit-Untergruppe*

Miargyrit,  $AgSbS_2$ .

In die Bleiglanz-Untergruppe (a) sind alle sulfidischen Erze aufgenommen, die kubische Symmetrie haben und in der idealen  $PbS$ -Struktur kristallisieren; in der Freieslebenit-Untergruppe sind alle diejenigen „Spieß“-Glanze aufgenommen, deren eine Gitterkonstante gleich der Größe  $a$  des  $PbS$ -Gitters ist; Miargyrit schließlich ist deshalb gesondert aufgeführt, weil diese Struktur sich von einem  $PbS$ -Gitter ableiten läßt, welches auf eine Flächendiagonale  $b = \frac{1}{2} a_{PbS} \sqrt{2}$  gestellt ist (HOFMANN 1938); außerdem lassen sich fast alle Strukturen der  $Sb$ - und  $Bi$ -Spießglanze von dieser Struktur ableiten.

Herrn Prof. Dr. H. G. F. WINKLER danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit. Fräulein CHR. SCHUMANN führte die umfangreichen Berechnungen der PATTERSON- und FOURIER-Projektionen sowie der Röntgenintensitäten durch. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Arbeiten durch Bereitstellung einer Sachbeihilfe, für die ich auch an dieser Stelle danken möchte.

#### Literatur

- M. J. BUERGER (1954), Some relations with substructures. Proc. Nat. Acad. Sci. **40**, 125–128.  
 — (1956), Partial FOURIER syntheses and their application to the solution of certain structures. Proc. Nat. Acad. Sci. **42**, 776–781.

<sup>3</sup> Siehe auch das Vortragsreferat zur Tagung der Union of Crystallography in Montreal, Canada, 1957.

- E. HELLNER (1956), Diskussionsbemerkung zum Vortrag G. LEINWEBER und E. HELLNER „Zur Struktur des Bournonits und Seligmannits“. Fortschr. Mineral. **34**, 48–51.
- (1957), Zur Struktur des Freieslebenits und über ein Bauprinzip sulfidischer Erze. Fortschr. Mineral. **35**, im Druck.
- W. HOFMANN (1938), Die Struktur von Miargyrit,  $AgSbS_2$ . Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Phys.-math. Kl. **10**, 111–119.
- CH. PALACHE, W. E. RICHMOND and H. WINCHELL (1938), Crystallographic studies of sulfosalts: Baumhauerit, Meneghinite, Jordanite, Diaphorite, Freieslebenite. Amer. Mineral. **23**, 821–836.
- V. PAYR (1860) in A. REUSS, Mineralogische Notizen aus Böhmen. Lotos **1859**, 51–56; Auszug: N. Jahrb. Mineralog. **1860**, 580.
- D. J. THOMAS and D. MCLACHLAN, JR. (1952), Some critical tests of the use of mixed projection in crystal structure determination. Acta Crystallogr. **5**, 301–306.

Mineralogisches Institut der Universität Marburg