

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)¹, 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

¹ 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.

