

## 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 holodrischen 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 entstammt<sup>1)</sup>, sowie mit einem Kristall von Rar

<sup>1)</sup> Nr. 5629 G. 8,4 der Freiburger Sammlung.

eb Anz (Marokko) (34). 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.

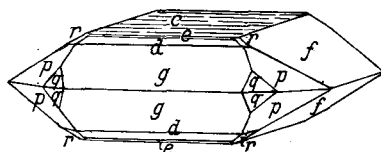


Fig. 1. Wolfsbergit von Wolfsberg nach Laspeyres (16).

<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, Freiberg<sup>1)</sup>, 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-

<sup>1)</sup> 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 herangezogen<sup>1)</sup>. 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  $30^\circ$  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 <sub>9</sub>	6,00 <sub>8</sub> (Weißenb.)	3,78 <sub>7</sub>	3,78 <sub>4</sub> (Schwenkmeth.)	14,43 <sub>8</sub>	14,43 <sub>3</sub> (Schwenkmeth.)
6,00 <sub>6</sub>		3,78 <sub>2</sub>		14,42 <sub>3</sub>	
		3,78 <sub>4</sub>		14,43 <sub>8</sub>	
				14,49 <sub>5</sub>	
				14,46 <sub>5</sub>	14,47 <sub>9</sub> (Weißenb.)
				14,47 <sub>8</sub>	
Wolfsbergit, Guadiz.					
				14,44 <sub>1</sub>	14,45 <sub>3</sub> (Schwenkmeth.)
				14,48 <sub>4</sub>	
				14,42 <sub>3</sub>	
				14,44 <sub>2</sub>	
				14,47 <sub>6</sub>	
Emplektit, Schwarzenberg.					
6,12 <sub>4</sub>	6,12 <sub>5</sub> (Weißenb.)	3,88 <sub>0</sub>	3,89 <sub>0</sub> (Weißenb.)	14,50 <sub>8</sub>	14,51 <sub>2</sub> (Weißenb.)
6,12 <sub>5</sub>		3,90 <sub>0</sub>		14,51 <sub>5</sub>	
Emplektit, Himmelfahrt.					
6,12 <sub>3</sub>	6,12 <sub>3</sub> (Weißenb.)				
6,12 <sub>3</sub>					
6,12 <sub>7</sub>					
6,11 <sub>9</sub>					

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 <sub>8</sub> Å	3,78 <sub>4</sub> Å	14,45 <sub>6</sub> Å	Wolfsbergit
6,12 <sub>5</sub>	3,89 <sub>0</sub>	14,51 <sub>2</sub>	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  $h = 3 h'$ ,  $k = k'$ ,  $l = 6 l'$ . 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 10) Flächensymbole (4·0·15), (405), (14·0·5) umwandelt in (104), (101)<sup>1)</sup>, (301)<sup>1)</sup>. 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 — 6,5<sup>2)</sup>.

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 5,18 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)<sub>4</sub>, (010)<sub>4</sub> 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  $V_h^{16}$ .

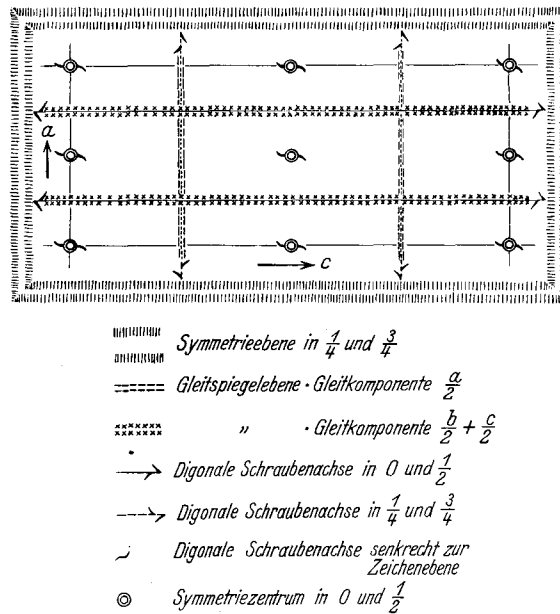


Fig. 2. Symmetrieelemente der Raumgruppe  $V_h^{16}$ , für Wolfsbergit und Eplektit (27).

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  $(m, \frac{1}{2}, p)$ ,  $(\bar{m}, \frac{1}{2}, \bar{p})$ ,  $(m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{p} + \frac{1}{2})$ ,  $(\bar{m} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, p + \frac{1}{2})$ . 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 Elementarparallelepipeds 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)<sub>1</sub>, (010)<sub>4</sub> 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  $n = \frac{1}{2}$  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 $\xi_2$ .

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 ( $100$ )<sub>1</sub>, ( $100$ )<sub>2</sub> 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 $\zeta_2$ .

Nach Ermittlung von  $\xi_2$  standen zur Festlegung von  $\zeta_2$  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

