

## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

### Über den Falkmanit.

Von J.-E. Hiller, Berlin.

In meiner Arbeit über die Bleispießglanze (1) sprach ich die Vermutung aus, daß es wohl noch andere als die bis dahin beschriebenen Blei-Antimon-Sulfosalze gäbe. Dazu berechtigten mich besonders Debye-Scherrer-Diagramme von Mineralproben aus Minas Geraes, die als Jamesonit bezeichnet waren, aber Pulveraufnahmen lieferten, die den Boulangeritdiagrammen fast völlig glichen. Glücklicherweise erhielt nun Herr Professor Dr. Ramdohr von der Grube Bayerland bei Pfaffenreuth eine größere Menge eines Erzes, das die Grubenverwaltung Jamesonit nannte, von dem aber auch festgestellt worden war, daß es sich bei der Flotation wie Boulangerit verhielt. Dieses Erz wurde auf Grund von Röntgenaufnahmen mit den obengenannten Proben identisch befunden. Ebenso zeigte es sich, daß auch ein bis dahin nicht näher bekanntes Erz von Boliden dasselbe Mineral war. Herr Professor Dr. Ramdohr hat gemeinsam mit O. Ödman (2) dieses neue Mineral beschrieben und Falkmanit benannt.

Da schon die optische Untersuchung im Erzmikroskop zeigte, daß sehr wahrscheinlich der Falkmanit monoklin sein würde, erschien es recht aussichtslos, nähere Angaben auf Grund der Pulveraufnahmen zu machen. Da half uns das Material von Minas Geraes weiter. Der Falkmanit ist in diesem Stück in feinen und stärkeren Nadeln in Quarz gemeinsam mit Pyrit eingewachsen. Durch Flußsäure ließ er sich aber, ohne angegriffen zu werden, herauslösen und aus den so erhaltenen Kristallnadeln wurden unter dem Mikroskop einige ausgewählt, die weder verzwilligt noch subparallel miteinander verwachsen waren, wie es bei diesen Nadeln sonst die Regel ist.

Es gelang nun leicht, eine Drehaufnahme um die Nadelachse, die — wie auch bei den anderen Bleispießglanzen — die  $b$ -Achse ist, zu machen und die Gitterkonstante festzustellen. Die Aufnahme zeigte eine klare intensive Schichtlinie für  $b = 4,05 \text{ \AA}$ , dazwischen aber deutlich eine viel schwächere, so daß  $b = 8,10 \text{ \AA}$  angenommen werden muß. Die Kristalle sind ferner häufig nach einer Fläche tafelig ausgebildet. Ein solcher taflicher Kristall wurde sodann senkrecht zur Tafelfläche für eine Laue-Aufnahme durchstrahlt und diese bestärkte mit der einen Symmetrieebene die Annahme, daß der Falkmanit monoklin ist. Die Aufnahme ist bereits bei Ramdohr und Ödman (2) veröffentlicht.

Ein Weißenberg-Diagramm parallel  $b$  ergab weiteren Aufschluß über die Gitterkonstanten und den Winkel  $\beta$ . Sodann wurden an einem ausgesuchten Kristall, der einen  $\beta$  entsprechenden Winkel besaß, Schwenkaufnahmen um  $180^\circ$  um  $a$  und  $c$  gemacht. Es ergaben sich folgende Werte:

$$a = 24,93 \text{ \AA} \quad b = 8,10 \text{ \AA} \quad c = 14,51 \text{ \AA} \quad \beta = 79^\circ 10'$$

$$a : b : c = 3,077 : 1 : 1,791.$$

Unter Zugrundelegung eines Molekulargewichts von 1057,6, das der Formel

$Pb_3Sb_2S_6$  entspricht, ergibt sich die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle

$$Z = 10,23.$$

Als gemessene Dichte wurde dabei 6,2 eingesetzt, die theoretische Dichte für  $Z = 10$  wäre 6,06.

Von dem Falkmanit-Material der Grube Bayerland wurde eine chemische Analyse gemacht, deren Ergebnis bei Ramdohr und Ödman (2) mitgeteilt und diskutiert ist. Auf Grund erzmikroskopischer Untersuchung des Analysenmaterials wurden von den eigentlichen Analysenwerten Arsenkies und Bournonit abgezogen; dann ergaben die Molekularprozente mit 100 multipliziert:

	<i>a</i>	<i>b</i>
<i>Pb</i>	23,18	23,18
<i>Sb</i>	17,06	16,07
<i>S</i>	52,73	52,19

*a*: *Bi* und *As* zum *Sb*, *Se* zum *S* gerechnet;

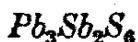
*b*: unter Vernachlässigung dieser Elemente.

Diese Werte entsprechen den Formeln  $Pb_3, Sb_{2,21}S_{6,83}$  für *a* und  $Pb_3Sb_{2,08}S_{6,76}$  für *b*. Ein gewisser Schwefelüberschuß tritt auf jeden Fall auf und der Analyse würde besser die Formel  $Pb_3Sb_2S_7$  entsprechen, die jedoch stöchiometrisch nicht gut vorstellbar ist. Das Molekulargewicht für diese Formel ist 1089,7, sodann  $Z = 9,93$  und die theoretische Dichte 6,245. Diese Daten würden der gemessenen Dichte, die nach Ramdohr (2) eher höher als 6,2 anzunehmen ist, und den Analysenwerten weit besser entsprechen. Auch die Abweichung des *Z*-Wertes von 10 ist geringer, wenn man auch nicht vergessen darf, daß der erstgenannte Wert bei der Größe der Zelle — die Gitterkonstanten besitzen einen Fehler von 0,02 für *b* und 0,03 für *a* und *c* — nicht als unbefriedigend bezeichnet werden darf.

In neuerer Zeit sind nun allerdings amerikanische Autoren (3 und 4), um der Analyse gerecht zu werden, von den bisher üblichen Formeln für die Bleisulfosalze



abgewichen und haben auf Grund des spezifischen Gewichtes, des Zellvolumens und des Analyseergebnisses die Formeln gebildet. Wenn man sich diese Methode zu eigen macht, kommt man unbedingt zu der Formel  $Pb_3Sb_2S_7$  und man muß dann das Antimon in zwei verschiedenen Wertigkeiten (3- und 5-wertig) annehmen. Es erscheint mir jedoch dies nicht sehr wahrscheinlich, zumal die anderen Bleispießglanze keinen Anlaß für eine solche Theorie geben. Ich glaube viel eher, daß die Formeln des alten Typus in Wirklichkeit die Idealzusammensetzung dieser Mineralien wiedergeben, die abweichenden Analysenwerte aber durch geringen, nicht stöchiometrischen Ersatz entweder der beiden Metalle untereinander oder der *R*-Metalle mit Schwefel zu erklären sind. Unter Umständen — und der Fall liegt vielleicht hier vor — können auch vielleicht in dem Metallgerüst Leerstellen auftreten und der scheinbare Schwefelüberschuß wäre als Metallunterschub zu deuten. Deshalb möchte ich für den Falkmanit die Idealformel



beibehalten.

Diese Formel reiht den Falkmanit in der graphischen Darstellung des Chemismus der Bleispießglanze (1) gerade in der größeren Lücke zwischen Meneghinit und Boulangerit ein. Sie wurde früher auch dem Boulangerit zugeschrieben, ist jedoch nicht mit dessen Zellvolumen in Einklang zu bringen. Der Boulangerit hat die Zusammensetzung  $Pb_5Sb_4S_{11}$ .

## Falkmanit, Film 781. Pfaffenreuth.

I.	$\theta/2$	$\sin^2 \theta/2$	Indizes
ssw	12,69	0,0482	(412)
sw	13,71	0562	(020) (600)
sw	14,32	0612	(602) (021)
st	15,08	0678	(413)
ssw	15,78	0740	(004)
ssw	16,34	0792	(702) (513)
m	16,96	0851	(214)
m	17,51	0905	(504) (314) (422)
m	18,17	0972	(800)
st	18,70	1028	(323) (522) (604)
ast	20,15	1186	(405) (614) (622)
m	20,94	1277	(030) (505)
sw	24,05	1660	(006)
verw	24,46	1714	(325)
	24,66	1753	(316)
m	25,47	1850	(606) (525)
m	26,75	2026	(334)
m	28,07	2214	(12.0.0)
m	28,72	2309	(526) (825) (217)
ssw	29,59	2439	(10.2.4) (833)
m	30,24	2536	(242) (932)
ast	31,31	2701	(826)
st	33,41	3032	(14.0.0) (12.2.4) (344)
m	34,10	3143	(12.0.6) (636)
ssw	35,21	3325	(644) (12.2.5)
sw	36,88	3602	(409) (15.0.4) (918)
sw	37,23	3659	(509) (10.2.7) (637)
sw	39,34	4019	(845) (546) (353) (552)
st	41,22	4343	(752) (12.1.8)
sw	42,45	4556	(852) (12.4.3) (547) (838) (829)
ast	43,41	4723	(929)
sw	44,20	4860	(12.0.9) (3.3.9) (10.4.6)
sw	44,78	4961	(655) (10.3.8)
sw	45,28	5148	(13.0.9) (18.1.4) (16.3.3) (256) (10.0.10)
m	46,40	5244	(18.0.5)
m	47,00	5349	(4.0.11) (11.0.10) (8.2.10)
m	47,75	5480	(15.3.6) (12.3.8) (3.6.3)
m	48,33	5580	(660) (848) (16.0.8)
m	49,35	5757	(19.0.5) (5.3.10)

## Falkmanit, Film 781. Pfaffenreuth (Fortsetzung).

I.	$\theta/2$	$\sin^2 \theta/2$	Indizes
m	51,93	6113	(18.2.6) (7.2.11) (12.3.9) (14.4.6) (860)
sw	52,00	6210	(11.0.11) (9.3.10) (16.4.0)
m	52,90	6361	(16.3.7) (960) (962)
m	54,92	6697	(5.3.11) (3.4.10) (12.5.6)
sst	64,73	8178	(13.4.10) (774)

Die Schwenkaufnahme um die  $\alpha$ -Achse wurde in den ersten vier Schichtlinien ausgewertet. Es ergaben sich folgende Indizes: (nebeneinanderstehende Indizes bedeuten mehrfache Deutung desselben Reflexes)

<u>0. Schichtlinie.</u>	<u>I. Schichtlinie.</u>	<u>II. Schichtlinie.</u>
(017) (035)	(141)	(216)
(027) (008)	(127)	(242)
(018)	(154)	(218) (244)
(019) (046) (053)	(1.1.10) (155)	(245) (238)
(038)	(164) (149)	(239) (2.2.11)
(0.1.10)	(172) (159) (1.2.12)	(273) (267)
(0.2.10) (048) (056)	(1.4.11) (1.3.12)	(2.2.13)
(057) (064)	(1.5.10) (168)	(276) (269)
(066) (0.0.12)	(181) (177)	(2.2.14) (282)
(074)		
(0.4.11)		
(0.2.13) (076)		
(069)		
(0.6.10) (0.2.14)		
<u>III. Schichtlinie.</u>	<u>IV. Schichtlinie.</u>	
(321)	(420) (413)	
(334) (316)	(423) (432)	
(326)	(434)	
(364) (357) (3.3.10)	(460) (461) (456)	
(366) (3.4.10)	(4.0.11) (463)	
(372) (359) (3.2.12)	(4.3.10) (464)	
(374)	(465)	
(375) (368)	(4.2.12)	
(3.5.10)	(474) (4.0.13)	
(376) (369) (3.4.12)	(4.5.11) (477) (480)	
(382) (377)		

Da eindeutige Auslöschungen nicht festgestellt werden können, muß auf die Bestimmung der Raumgruppe verzichtet werden. ( $h00$ ) und ( $00l$ ) ist nur mit  $h$  bzw.  $l = 2n$  vorhanden. ( $h0l$ ) wäre bei geeigneter Auswahl der mehrdeutigen Reflexe mit  $h = 2n$  möglich. ( $hkl$ ) ist in allen Ordnungen vorhanden.

Die nahe chemische, morphologische und paragenetische Verwandtschaft des Falkmanits mit dem Boulangerit macht einen kurzen Vergleich dieser beiden Mineralien notwendig. Die große Ähnlichkeit der beiden Pulverdiagramme ist bereits durch das Nebeneinanderstellen der  $\sin^2 \theta/2$  bei Ramdohr und Ödman (2) gezeigt worden. Die Gitterkonstanten beider Mineralien sind:

$$\begin{array}{l} \text{Boulangerit: } a = 17,88 \text{ \AA} \quad b = 8,04 \text{ \AA} \quad c = 14,83 \text{ \AA} \\ \text{Falkmanit: } a = 24,93 \text{ \AA} \quad b = 8,10 \text{ \AA} \quad c = 14,51 \text{ \AA} \quad \beta = 79^\circ 10' \end{array}$$

Die Achsenverhältnisse:

$$\begin{array}{l} \text{Boulangerit: } a : b : c = 2,2239 : 1 : 1,8445 \\ \text{Falkmanit: } a : b : c = 3,0377 : 1 : 1,7913 \end{array}$$

Beim Boulangerit zeigte eine neue, sehr lang belichtete Drehaufnahme um die  $b$ -Achse (Nadelachse) eine schwache Zwischenschichtlinie.

Die Dichte ist beim Boulangerit 5,80, beim Falkmanit 6,06 theoretisch und 6,20 gemessen.

Auf die große Ähnlichkeit der Winkel in der Zone der  $b$ -Achse, die an den Kristallnadeln von Minas Geraes gemessen wurden, hat Herr Professor Dr. Ramdohr schon hingewiesen. Seine Ergebnisse seien hier als Komplementwinkel [also gemessen zu (100) statt (010) am Boulangerit] wiedergegeben und die Flächen monoklin indiziert.

Boulangerit	Falkmanit
(100) : (302) = $20^\circ 14'$	$22^\circ$ = $(\bar{1}^{\circ}0)$ : (401)
(100) : (101) = $28^\circ 56'$	$29^\circ$ = (100) : (301)
(100) : (102) = $47^\circ 52'$	$48^\circ$ = (100) : (101)
(100) : (106) = $73^\circ 14'$	$72^\circ$ = (100) : (104)
(100) : (1.0.10) = $79^\circ 45'$	$79^\circ 50'$ = (100) : (001)
(100) : (001) = $90^\circ$	$90^\circ$ = (100) : (105)

Die Winkelwerte der tafligen Kristalle ergaben, daß diese nach der Fläche taflig sind, die (102) am Boulangerit entspricht. Der Falkmanit von Minas Geraes ist also nach (101) taflig, ferner herrscht auch (301) vor.

Ich danke Herrn Professor Dr. Ramdohr für die Anregung und das Material für diese Untersuchung, Herrn Dr. W. Hofmann für die Anfertigung der Weissenbergaufnahme und seinen Rat bei ihrer Auswertung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die mir durch ein Stipendium diese Arbeit ermöglichte.

#### Literaturverzeichnis.

1. Joh.-E. Hiller, Z. Kristallogr. 100 (1938) 128.
2. P. Ramdohr und O. Ödman, N. Jahrbuch 1939.
3. C. Palache, W. E. Richmond, H. Winchell, Americ. Min. 23 (1938) 821.
4. C. W. Wolfe, Americ. Min. 23 (1938) 790.

Min.-petrogr. Institut der Universität Berlin.

Eingegangen am 17. August 1939.