

## Über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze

### VII. Zur Kristallstruktur des Cosalits, $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$

Von G. WEITZ und E. HELLNER

Mineralogisches Institut der Universität Marburg

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 11. September 1958)

#### Abstract

The crystal structure of cosalite has been determined by three-dimensional Patterson- and Fourier-syntheses in  $D_{2h}^{16}-Pbnm$ . The parameter refinement was performed by the method of least squares. As with other complex sulphide ores („Spießglanze“) the structure of cosalite can be derived from the galena type. The distribution of Pb and Bi and the statistical disposal of Cu or Fe are discussed.

#### Auszug

Die Kristallstruktur des Cosalits wurde über dreidimensionale Patterson- und Fourier-Synthesen in der Raumgruppe  $D_{2h}^{16}-Pbnm$  bestimmt. Die Parameter wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Die Struktur des Cosalits läßt sich wie die anderer Spießglanze vom PbS-Gitter ableiten. Die Verteilung von Pb und Bi und die statistische Besetzung von Cu und Fe werden diskutiert.

Während der Untersuchungen über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze ermittelte BERRY (1939) auch die Gitterkonstanten, die möglichen Raumgruppen und die chemische Formel des Cosalits. Chemische Analysen des Cosalits zeigen, daß es sich um ein Blei-Wismutsulfid der Zusammensetzung  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$  handelt.

Die Analyse von verschiedenen Fundpunkten [Colorado, Alaska, North Carolina (USA), Ontario (Kanada), Rezbanya (Ungarn), Nordmarken (Schweden) usw.] ergaben wechselnde Gehalte an Ag, Cu und Fe. Aus der Dichte berechnete BERRY acht Formeleinheiten  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$  für die Elementarzelle des Cosalits. Danach ist die röntgenographisch bestimmte Dichte  $d_{\text{röntg.}} = 7,14$ . Die von WALKER (1921) gemessene Dichte war 6,76. Eine bessere Annäherung der gemessenen an die

röntgenographische Dichte, nämlich  $d_{\text{röntg.}} = 6,88$ , erzielte BERRY mit dem Formel-Vorschlag  $\text{Pb}_{14}\text{Cu}_2\text{Bi}_{16}\text{S}_{40}$ .

Für die röntgenographischen Untersuchungen am Cosalite stand eine Stufe von Nordmarken (Schweden) aus der Sammlung des Mineralogischen Instituts, Marburg/Lahn, zur Verfügung. Wie aus der Analyse von SJÖGREN (1878) hervorgeht, zeichnet sich der Cosalite aus Nordmarken durch einen sehr geringen Fe-Gehalt aus. Cu wurde in der Analyse nicht gefunden. Deshalb wurde die Formel  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$  für die Strukturbestimmung gewählt.

### Experimenteller Teil und Rechenmethoden

Die röntgenographischen Aufnahmen des Cosalits (Laue-, Schwenk-, Dreh- und Weissenberg-Aufnahmen) zeigen rhombische Symmetrie und die gleichen systematischen Auslöschungen, wie sie bereits BERRY (1939) fand:

$$\begin{aligned} 0kl & \text{ nur mit } k = 2n \\ h0l & \text{ nur mit } h + l = 2n. \end{aligned}$$

Diese Auslöschungen sind charakteristisch für die Raumgruppen  $D_{2h}^{16}-Pbnm$  und  $C_{2v}^9-Pbn2$ .

Die Gitterkonstanten des Cosalits wurden in einer mit Quarzaufnahmen geeichten Guinier-Kamera ( $\varnothing = 114,6$  mm) neu bestimmt; der Quarzmonochromator erlaubte die Einstellung von  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung. Ein einseitig beschichteter Röntgenfilm wurde für diese Aufnahmen verwendet. In Tab. 1 sind die Gitterkonstanten von BERRY (1939) den eigenen gemessenen gegenübergestellt.

Tabelle 1

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
BERRY	19,07	23,87	4,055 Å
WEITZ und HELLNER	19,101	23,913	4,061 Å

Die Intensitäten des Cosalits wurden aus Filmen entnommen, die über Weissenberg-Aufnahmen (Kamera-Durchmesser 57,3 mm) mit quarzreflektierter  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung erhalten wurden. Gemessen wurden die Intensitäten mit einem registrierenden Mikrophotometer (HELLNER und LEINWEBER, 1956), wobei ein mit dem Film zusammen entwickelter Stufenkeil als Eichskala diente.

Obwohl eine sehr dünne Kristallnadel ( $\varnothing \approx 0,052$  mm) zur Untersuchung verwendet wurde, mußte eine Absorptionskorrektur

$A(\theta)$  der Intensitäten vorgenommen werden. Für diesen Cosalit-Kristall war  $\mu \cdot r = 2,9$ . Der relative Absorptionsfaktor für zylindrische Kristalle wurde BRADLEY (1935) entnommen.

Als Rechenhilfen standen eine Analog-Rechenmaschine für Strukturfaktoren (HELLNER, 1957) und ein Magnettrommelrechner IBM 650 zur Verfügung. Auf letzterem wurden Patterson- und Fourier-Synthesen und die Atomabstände berechnet sowie die Verfeinerung der Parameter nach der Methode der kleinsten Quadrate mit Hilfe eines Programmes von SENKO und TEMPLETON durchgeführt.

Für die Berechnung eines Patterson-Schnittes waren  $1\frac{3}{4}$  Stunden Rechenzeit, für die Berechnung eines Fourier-Schnittes  $2\frac{1}{2}$  Stunden erforderlich. Eine Iteration mit dem „least square“-Programm für 18 unabhängige Atome mit 1095 Reflexen dauerte 4 Stunden.

### Strukturbestimmung

Da beim Cosalit die auftretenden Reflexe und die Intensitätsabfolge der 0., 2., 4., etc. und der 1., 3. etc. Schicht gleich sind, kann in der Raumgruppe  $D_{2h}^{16}-Pbnm$  nicht die 8-zählige, sondern nur die 4-zählige Punktlage mit  $xy\frac{1}{4}$  besetzt werden. Somit reduziert sich die

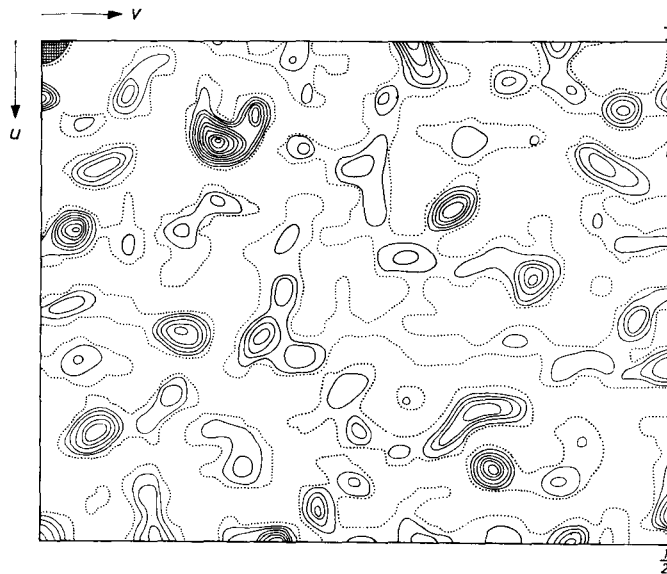


Abb. 1. Patterson-Projektion  $P(uv)$ . Die punktierte Linie gibt die Höhe 0, die ausgezogenen Linien geben die Höhen in einem relativen Maßstab an. Das Nullpunktmaximum ist durch Kreuzgitterung dargestellt



Tabelle 2. Übersicht über die Veränderung der Parameter im Laufe der Strukturbestimmung des Cosalits

Metall	Aus der Superposition			Aus der dritten Fourier-Projektion		Aus den Fourier-Schnitten nach der zweiten Iteration			Aus der letzten Iteration			Temperaturfaktor der letzten Iteration
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
1	-0,020	0,152	1/4	-0,017	0,156	-0,017	0,155	1/4	-0,018	0,155	1/4	0,505
2	0,082	0,304	1/4	0,090	0,302	0,092	0,302	1/4	0,093	0,302	1/4	0,614
3	0,278	0,034	1/4	0,279	0,042	0,274	0,040	1/4	0,274	0,040	1/4	1,200
4				0,468	0,068	0,035	0,433	3/4	0,035	0,433	3/4	1,973
5	0,082	0,016	3/4	0,089	0,011	0,091	0,011	3/4	0,091	0,011	3/4	0,909
6	0,180	0,178	3/4	0,189	0,174	0,188	0,171	3/4	0,186	0,171	3/4	0,557
7	0,378	0,194	1/4	0,382	0,203	0,383	0,207	1/4	0,383	0,206	1/4	1,749
8	0,270	0,327	1/4	0,291	0,372	0,293	0,373	1/4	0,293	0,374	1/4	1,613
	0,290	0,370	1/4									
Schwefel	Aus Abstandsüberlegungen											
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
1	0,488	0,155	3/4			0,472	0,141	3/4	0,476	0,138	3/4	-0,009
2	0,064	0,216	3/4			0,031	0,227	3/4	0,029	0,230	3/4	0,227
3	0,412	-0,006	1/4			0,412	0,002	1/4	0,413	-0,002	1/4	0,879
4	0,158	0,400	3/4			0,151	0,362	3/4	0,152	0,361	3/4	0,218
5	0,310	0,458	3/4			0,287	0,457	3/4	0,285	0,465	3/4	1,187
6	0,218	0,278	1/4			0,224	0,296	1/4*	0,228	0,235	1/4	1,491
7	0,144	0,088	1/4			0,139	0,087	1/4	0,131	0,088	1/4	1,095
8	0,338	0,116	3/4			0,306	0,124	3/4	0,306	0,125	3/4	0,504
9	0,370	0,288	3/4			0,358	0,296	3/4	0,360	0,296	3/4	-0,043
10	0,476	0,430	1/4			0,467	0,416	1/4	0,434	0,418	1/4	0,970

\* Erscheint nicht als Maximum, da abnorm hoher Temperaturfaktor nach der zweiten Iteration für dieses S-Atom berechnet wurde.

Metallatom 8\* die Parameter  $x = 0,270$ ,  $y = 0,327$  eingesetzt wurden. Dieser Fourier-Synthese konnte ein Maximum bei  $x = 0,469$ ,  $y = 0,068$  für das Metallatom 4\* entnommen werden; allerdings war dieses Maximum kleiner als das der anderen Metallatome.

Die Vorzeichen, die sich mit diesen acht Metallpunktlagen berechnen ließen, wurden für die Ermittlung der zweiten Fourier-Projektion verwendet. Das Maximum des Metallatoms 4\* mit  $x = 0,468$ ,  $y = 0,068$  erreichte nun die Höhe der anderen Metallatome, jedoch erschien das Maximum 8\* mit halber Höhe, und gleichzeitig trat neben diesem ein ebenso hohes Maximum mit den Koordinaten  $x = 0,290$ ,  $y = 0,372$  auf, welche den endgültigen Parametern des Metallatoms 8 sehr nahe kommen. Unter Verwendung der Parameter des Metallatoms 8 mit  $x = 0,290$ ,  $y = 0,372$  wurde eine dritte Fourier-Projektion gerechnet. Die Parameter, die sich aus dieser Fourier-Projektion ergaben, sind in Tab.2 enthalten. An der Stelle des Metallatoms 8\* trat in dieser Fourier-Projektion kein Maximum mehr auf.

Da die Schwefelatome weder durch die Superposition noch durch die Fourier-Projektionen ermittelt werden konnten, wurden sie nach geometrischen Gesichtspunkten in das Metallgerüst eingebaut.

#### Parameterverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (GAUSS)

Zur Verfeinerung der Parameter lag ein Programm von SENKO und TEMPLETON (1956) für den IBM-Magnettrommelrechner Typ 650 vor. Dieses Programm arbeitet nach der Methode der kleinsten Quadrate (GAUSS) mit unabhängigen isotropen Temperaturfaktoren für jede unabhängige Punktlage. Unter Verwendung aller gemessenen  $hk0$ - und  $hk1$ -Intensitäten einschließlich der unbeobachteten  $F$ -Werte wurden zunächst zwei Iterationen gerechnet, wobei die durch die dritte Fourier-Synthese bereits verfeinerten Metallparameter und die aus Abstandsüberlegungen ermittelten S-Parameter eingesetzt wurden. Dabei erniedrigte sich der Faktor  $R_1 = \Sigma |F_{beob} - |F_{ber} || / \Sigma F_{beob}$  von 0,47 für die Ausgangsparameter auf 0,44 nach der zweiten Iteration. Für das Metallatom 4\* und das S-Atom 6\* (Tab.2) errechneten sich abnorm hohe Temperaturfaktoren von  $B \sim 3,0$ , während die Temperaturfaktoren der übrigen Atome bei  $B = 0,2$  bis 0,8 lagen. Aus den beiden hohen Temperaturfaktoren wurde geschlossen, daß die Koordinaten beider Atome falsch waren. Um Hinweise für die wahren

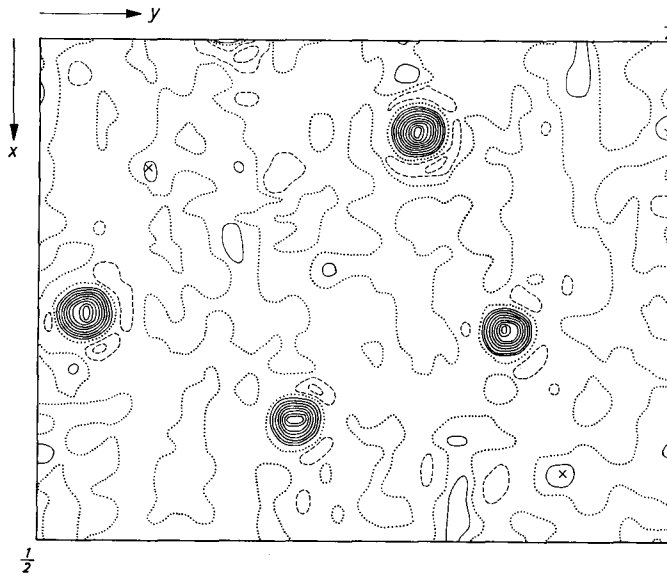


Abb. 3a. Fourier-Schnitt  $\rho(xy\frac{1}{4})$ . Die punktierten Linien geben die Höhe 0, die ausgezogenen Linien geben die Höhen in einem relativen Maßstab an. Gestrichelte Linien geben die negativen Höhen im gleichen relativen Maßstab an. Die Maxima, die den Schwefelpunktlagen entsprechen, sind mit einem  $\times$  versehen.

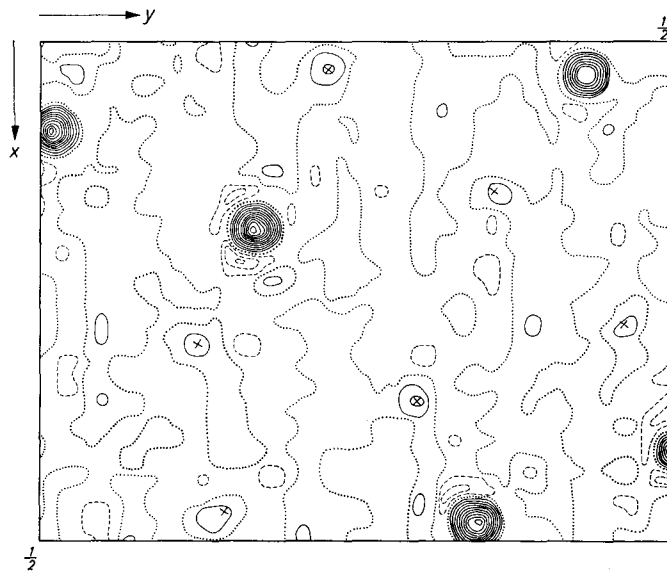


Abb. 3b. Fourier-Schnitt  $\rho(xy\frac{3}{4})$ . Erklärung der Höhenschichtlinien wie in Abb. 3a

Tabelle 3

h k l	F <sub>beob</sub>	F <sub>ber</sub>	h k l	F <sub>beob</sub>	F <sub>ber</sub>	h k l	F <sub>beob</sub>	F <sub>ber</sub>	h k l	F <sub>beob</sub>	F <sub>ber</sub>
2 0 0	-	19,8	2 10 0	42,5	32,6	4 18 0	39,1	47,3	6 27 0	79,8	102,3
4 0 0	42,3	36,0	2 11 0	58,2	52,0	4 19 0	-	2,2	6 28 0	12,5	21,0
6 0 0	90,5	-61,8	2 12 0	160,4	133,0	4 20 0	59,3	-64,0	7 1 0	22,7	-17,1
8 0 0	-	2,7	2 13 0	139,7	-123,9	4 21 0	26,0	-31,2	7 2 0	74,7	68,5
10 0 0	252,6	204,2	2 14 0	214,2	181,4	4 22 0	10,8	26,5	7 3 0	-	5,6
12 0 0	69,8	-54,7	2 15 0	-	-5,9	4 23 0	-	-7,2	7 4 0	113,9	137,8
14 0 0	64,0	-46,2	2 16 0	-	-1,0	4 24 0	22,7	-24,4	7 5 0	24,4	34,9
16 0 0	146,4	-120,3	2 17 0	73,9	-71,3	4 25 0	-	10,5	7 6 0	34,4	49,6
18 0 0	87,6	-78,9	2 18 0	-	-4,8	4 26 0	62,3	66,1	7 7 0	56,3	-64,4
20 0 0	66,2	-37,7	2 19 0	80,5	-70,1	4 27 0	47,6	-70,2	7 8 0	35,8	14,8
22 0 0	53,4	51,5	2 20 0	90,4	98,0	4 28 0	28,8	19,7	7 9 0	72,6	-102,8
0 2 0	-	-7,7	2 21 0	45,5	-37,4	5 1 0	19,9	4,2	7 10 0	48,0	62,0
0 4 0	-	-3,7	2 22 0	104,2	-101,2	5 2 0	88,1	113,4	7 11 0	-	-16,5
0 6 0	139,0	177,5	2 23 0	77,3	-82,7	5 3 0	239,4	-354,3	7 12 0	61,4	-83,6
0 8 0	63,1	-78,8	2 24 0	100,9	-109,6	5 4 0	38,1	-39,0	7 13 0	31,2	-27,4
0 10 0	-	11,0	2 25 0	-	-2,3	5 5 0	99,9	107,5	7 14 0	-	16,4
0 12 0	62,7	-69,0	2 26 0	38,8	39,7	5 6 0	9,8	-4,1	7 15 0	48,4	-58,3
0 14 0	84,7	94,4	2 27 0	-	-19,5	5 7 0	-	-7,9	7 16 0	62,4	84,8
0 16 0	27,4	36,5	2 28 0	21,7	-23,6	5 8 0	33,9	-40,2	7 17 0	61,8	-80,6
0 18 0	-	-5,3	3 1 0	44,6	-54,3	5 9 0	61,4	-9,5	7 18 0	27,4	-26,1
0 20 0	46,6	25,6	3 2 0	61,4	73,5	5 10 0	117,2	-124,2	7 19 0	65,4	63,5
0 22 0	56,3	-49,2	3 3 0	-	-15,5	5 11 0	10,8	2,1	7 20 0	68,5	71,8
0 24 0	84,3	96,1	3 4 0	-	13,2	5 12 0	26,4	-35,4	7 21 0	56,3	61,1
0 26 0	33,9	28,9	3 5 0	79,2	73,5	5 13 0	54,2	-47,2	7 22 0	34,2	33,8
0 28 0	35,0	-38,6	3 6 0	98,7	110,0	5 14 0	-	-6,3	7 23 0	50,7	-55,1
0 30 0	73,0	74,0	3 7 0	-	7,4	5 15 0	-	14,7	7 24 0	20,9	-18,7
1 1 0	-	18,0	3 8 0	39,8	40,7	5 16 0	39,4	41,9	7 25 0	53,9	64,2
1 2 0	-	-9,3	3 9 0	34,4	26,5	5 17 0	39,8	-34,9	7 26 0	-	2,6
1 3 0	-	7,7	3 10 0	157,2	-139,6	5 18 0	-	19,2	7 27 0	38,8	50,5
1 4 0	-	4,7	3 11 0	74,0	-65,4	5 19 0	26,7	29,4	7 28 0	32,5	50,7
1 5 0	-	-8,9	3 12 0	45,0	-41,8	5 20 0	72,9	74,9	8 1 0	-	1,1
1 6 0	134,6	-156,0	3 13 0	-	1,7	5 21 0	36,7	-44,5	8 2 0	42,3	-42,0
1 7 0	193,7	232,9	3 14 0	45,0	-44,0	5 22 0	-	-12,6	8 3 0	154,7	-142,5
1 8 0	73,3	-73,2	3 15 0	27,1	-29,2	5 23 0	24,0	-24,4	8 4 0	67,1	61,3
1 9 0	-	-1,0	3 16 0	87,6	-73,0	5 24 0	31,7	-43,0	8 5 0	87,6	-109,7
1 10 0	24,4	21,5	3 17 0	146,8	-135,1	5 25 0	65,4	65,5	8 6 0	10,8	-27,2
1 11 0	34,7	34,4	3 18 0	73,3	-68,5	5 26 0	-	-1,0	8 7 0	37,0	46,1
1 12 0	39,7	-43,0	3 19 0	81,6	82,3	5 27 0	50,4	-62,8	8 8 0	26,0	-27,1
1 13 0	135,5	124,4	3 20 0	81,1	-64,9	5 28 0	34,2	-37,4	8 9 0	26,4	-36,1
1 14 0	109,3	-102,2	3 21 0	68,4	68,3	6 1 0	21,7	-5,8	8 10 0	-	5,1
1 15 0	168,3	-151,8	3 22 0	-	-1,0	6 2 0	102,8	-92,8	8 11 0	-	31,2
1 16 0	91,0	86,8	3 23 0	54,8	-58,3	6 3 0	122,6	130,2	8 12 0	54,8	-71,6
1 17 0	27,4	31,8	3 24 0	75,1	-91,0	6 4 0	165,3	-203,3	8 13 0	68,4	97,7
1 18 0	39,8	39,5	3 25 0	56,1	58,9	6 5 0	67,6	-82,8	8 14 0	48,0	63,2
1 19 0	-	15,5	3 26 0	19,3	-31,4	6 6 0	-	2,4	8 15 0	62,6	103,0
1 20 0	11,7	-23,7	3 27 0	34,4	47,6	6 7 0	25,5	-25,4	8 16 0	55,6	-95,1
1 21 0	-	-9,0	3 28 0	-	-5,5	6 8 0	-	-9,8	8 17 0	38,5	38,2
1 22 0	25,1	38,8	3 29 0	41,1	-58,2	6 9 0	161,1	191,7	8 18 0	38,4	-44,8
1 23 0	34,4	36,0	4 1 0	18,9	-28,0	6 10 0	157,2	-162,8	8 19 0	26,4	-25,5
1 24 0	42,5	-60,7	4 2 0	74,0	98,9	6 11 0	70,6	69,9	8 20 0	121,5	113,5
1 25 0	-	4,1	4 3 0	88,7	-104,6	6 12 0	80,5	90,9	8 21 0	130,1	138,3
1 26 0	18,9	-18,4	4 4 0	31,7	-129,0	6 13 0	12,5	3,6	8 22 0	32,7	-40,4
1 27 0	-	10,1	4 5 0	112,0	-144,5	6 14 0	-	-12,4	8 23 0	56,8	56,3
1 28 0	-	-7,6	4 6 0	49,3	-47,4	6 15 0	-	-20,2	8 24 0	19,9	-17,8
1 29 0	56,8	-80,4	4 7 0	-	8,0	6 16 0	40,1	-53,4	8 25 0	-	-4,8
1 30 0	80,5	-91,1	4 8 0	33,6	26,6	6 17 0	-	11,0	8 26 0	38,8	48,0
2 1 0	-	-9,5	4 9 0	49,3	-44,6	6 18 0	54,6	57,5	8 27 0	60,2	80,9
2 2 0	-	-12,8	4 10 0	81,6	-273,5	6 19 0	71,3	-89,8	9 1 0	-	3,5
2 3 0	-	-6,0	4 11 0	171,8	-146,7	6 20 0	70,6	-68,6	9 2 0	56,1	46,3
2 4 0	26,0	23,1	4 12 0	12,5	14,2	6 21 0	61,8	-51,0	9 3 0	-	17,9
2 5 0	-	-7,7	4 13 0	131,4	104,6	6 22 0	24,0	-20,0	9 4 0	-	24,0
2 6 0	-	-6,0	4 14 0	62,0	-56,3	6 23 0	-	5,6	9 5 0	129,0	-118,8
2 7 0	95,8	-84,1	4 15 0	39,4	37,1	6 24 0	21,3	-19,6	9 6 0	-	-4,0
2 8 0	50,8	-51,8	4 16 0	55,5	-48,3	6 25 0	-	-1,6	9 7 0	116,4	132,2
2 9 0	41,1	45,8	4 17 0	124,7	-123,4	6 26 0	35,0	-42,0	9 8 0	117,2	136,8



Tabelle 3 (Fortsetzung)

h	k	l	$F_{beob}$	$F_{ber}$	h	k	l	$F_{beob}$	$F_{ber}$	h	k	l	$F_{beob}$	$F_{ber}$	h	k	l	$F_{beob}$	$F_{ber}$
9	9	0	-	25,0	11	23	0	51,8	52,7	14	15	0	-	-16,5	17	14	0	47,0	39,0
9	10	0	79,2	-109,5	11	24	0	35,8	-51,6	14	16	0	24,0	-21,9	17	15	0	-	7,4
9	11	0	-	-15,7	11	25	0	33,3	-29,5	14	17	0	133,2	-143,6	17	16	0	-	2,4
9	12	0	27,8	-43,7	12	1	0	27,1	-25,3	14	18	0	30,9	-40,4	17	17	0	17,2	19,8
9	13	0	82,9	113,5	12	2	0	-	6,4	14	19	0	30,2	-26,4	17	18	0	79,8	-79,3
9	14	0	108,5	133,7	12	3	0	38,5	-31,6	14	20	0	-	7,1	17	19	0	32,2	-27,6
9	15	0	-	20,5	12	4	0	80,5	72,0	14	21	0	45,0	-56,1	18	1	0	57,8	50,0
9	16	0	-	-22,2	12	5	0	131,0	-104,0	14	22	0	49,4	46,4	18	2	0	-	9,7
9	17	0	38,4	60,1	12	6	0	138,7	111,4	14	23	0	18,9	-27,4	18	3	0	-	-2,4
9	18	0	37,8	50,5	12	7	0	142,5	-116,7	14	24	0	25,5	28,8	18	4	0	43,6	31,3
9	19	0	36,1	-29,9	12	8	0	28,2	25,3	15	1	0	116,4	91,1	18	5	0	49,7	39,7
9	20	0	118,9	124,2	12	9	0	47,6	49,3	15	2	0	179,7	135,5	18	6	0	69,8	-54,1
9	21	0	10,8	-16,6	12	10	0	39,7	57,3	15	3	0	63,1	-55,8	18	7	0	94,6	65,6
9	22	0	32,7	19,3	12	11	0	27,8	-32,0	15	4	0	208,8	-174,4	18	8	0	9,8	-13,5
9	23	0	41,8	-37,8	12	12	0	91,5	99,5	15	5	0	27,4	-20,2	18	9	0	23,6	-21,3
9	24	0	32,7	33,6	12	13	0	38,5	-61,5	15	6	0	27,1	-13,4	18	10	0	32,2	-20,7
9	25	0	33,6	-40,8	12	14	0	-	-7,6	15	7	0	78,0	-69,3	18	11	0	21,7	10,5
9	26	0	23,5	-18,4	12	15	0	59,9	75,5	15	8	0	-	1,1	18	12	0	105,7	-81,0
9	27	0	30,5	10,7	12	16	0	-	-10,0	15	9	0	70,6	-65,2	18	13	0	63,8	-38,0
10	1	0	202,2	159,2	12	17	0	-	-15,9	15	10	0	53,1	-45,9	18	14	0	78,5	-45,5
10	2	0	66,9	-53,6	12	18	0	-	1,0	15	11	0	36,7	-23,9	18	15	0	105,7	76,4
10	3	0	-	-13,9	12	19	0	23,1	-33,4	15	12	0	-	-9,3	18	16	0	65,5	-54,5
10	4	0	-	-5,8	12	20	0	48,8	69,1	15	13	0	56,6	-68,1	18	17	0	21,3	25,2
10	5	0	107,5	-89,3	12	21	0	34,7	39,4	15	14	0	34,2	-27,1	18	18	0	28,2	-24,3
10	6	0	160,4	165,4	12	22	0	-	11,0	15	15	0	47,0	48,8	18	19	0	66,5	-62,4
10	7	0	144,7	166,2	12	23	0	-	3,8	15	16	0	-	17,7	19	1	0	-	7,6
10	8	0	37,8	42,4	12	24	0	29,5	-36,8	15	17	0	29,9	-20,6	19	2	0	40,1	-37,1
10	9	0	59,4	73,4	12	25	0	30,9	-39,3	15	18	0	45,0	-47,1	19	3	0	47,6	57,7
10	10	0	65,4	80,5	13	1	0	12,5	-1,0	15	19	0	18,3	-19,4	19	4	0	-	1,0
10	11	0	62,6	86,8	13	2	0	27,4	17,7	15	20	0	36,7	33,8	19	5	0	73,3	-65,9
10	12	0	27,8	-25,2	13	3	0	39,4	21,9	15	21	0	-	-6,8	19	6	0	104,7	-102,0
10	13	0	-	8,3	13	4	0	48,3	-38,9	15	22	0	29,5	-33,9	19	7	0	-	-1,0
10	14	0	-	-1,0	13	5	0	-	-6,0	16	1	0	38,8	49,7	19	8	0	69,1	75,1
10	15	0	-	14,1	13	6	0	69,3	63,1	16	2	0	67,4	-93,4	19	9	0	36,7	34,3
10	16	0	38,4	37,2	13	7	0	70,6	-69,9	16	3	0	27,1	39,9	19	10	0	28,5	-15,2
10	17	0	37,8	-47,6	13	8	0	-	-8,5	16	4	0	58,0	-64,1	19	11	0	53,1	-53,5
10	18	0	-	2,6	13	9	0	67,6	62,5	16	5	0	70,0	-94,9	19	12	0	-	-6,7
10	19	0	56,3	-59,9	13	10	0	66,9	-75,7	16	6	0	-	-6,2	19	13	0	40,4	-43,6
10	20	0	24,4	17,5	13	11	0	-	6,3	16	7	0	46,3	-33,4	19	14	0	135,5	138,7
10	21	0	32,2	34,3	13	12	0	27,1	-34,9	16	8	0	37,3	-27,3	19	15	0	61,1	60,2
10	22	0	20,9	-23,4	13	13	0	46,7	64,0	16	9	0	44,6	43,2	19	16	0	24,4	-22,5
10	23	0	47,9	-53,8	13	14	0	-	-19,9	16	10	0	-	2,3	19	17	0	17,8	5,4
10	24	0	41,1	62,8	13	15	0	81,1	104,4	16	11	0	79,8	-65,8	19	18	0	29,5	42,9
10	25	0	58,3	63,3	13	16	0	-	10,7	16	12	0	73,3	55,5	20	1	0	146,8	139,2
11	1	0	172,4	133,5	13	17	0	24,4	-29,1	16	13	0	-	-17,4	20	2	0	9,8	-14,7
11	2	0	78,4	54,8	13	18	0	92,0	-123,7	16	14	0	58,2	-52,3	20	3	0	30,9	20,6
11	3	0	93,6	75,9	13	19	0	21,7	32,6	16	15	0	-	8,5	20	4	0	20,9	-12,5
11	4	0	57,0	50,8	13	20	0	8,9	-16,8	16	16	0	64,7	-52,8	20	5	0	36,1	-30,8
11	5	0	38,5	32,8	13	21	0	26,7	-30,6	16	17	0	19,3	7,8	20	6	0	28,8	12,5
11	6	0	106,5	-82,1	13	22	0	45,0	53,0	16	18	0	44,2	43,0	20	7	0	81,6	76,4
11	7	0	80,6	73,1	13	23	0	66,8	-76,9	16	19	0	28,5	31,3	20	8	0	45,0	37,9
11	8	0	85,9	73,8	13	24	0	78,5	-107,9	16	20	0	57,3	-54,2	20	9	0	-	-15,3
11	9	0	100,4	-113,0	14	1	0	21,7	-34,1	16	21	0	12,5	6,5	20	10	0	81,6	68,8
11	10	0	-	-9,8	14	2	0	75,0	55,3	17	1	0	46,3	-37,7	20	11	0	7,6	-4,1
11	11	0	-	1,0	14	3	0	79,2	61,6	17	2	0	26,4	-19,3	20	12	0	22,7	-8,9
11	12	0	39,8	-52,5	14	4	0	27,8	-26,6	17	3	0	37,5	-37,6	20	13	0	21,3	11,0
11	13	0	54,9	65,4	14	5	0	50,0	-44,0	17	4	0	37,3	28,9	20	14	0	24,4	13,0
11	14	0	-	1,0	14	6	0	27,8	-11,5	17	5	0	36,7	-29,5	20	15	0	43,6	34,9
11	15	0	47,2	-69,3	14	7	0	74,0	50,8	17	6	0	-	6,5	20	16	0	66,7	70,8
11	16	0	-	-8,2	14	8	0	120,0	97,5	17	7	0	71,3	-59,9	21	1	0	-	10,2
11	17	0	44,7	55,4	14	9	0	67,6	64,4	17	8	0	25,5	44,9	21	2	0	76,8	60,9
11	18	0	25,1	30,8	14	10	0	38,4	-27,3	17	9	0	95,8	-79,8	21	3	0	42,9	34,0
11	19	0	24,0	35,5	14	11	0	163,5	-157,5	17	10	0	59,4	49,0	21	4	0	18,9	-11,4
11	20	0	23,6	23,6	14	12	0	59,9	-63,4	17	11	0	66,2	48,6	21	5	0	48,4	46,3
11	21	0	37,8	-46,2	14	13	0	58,0	61,5	17	12	0	39,7	-29,8	21	6	0	31,2	-22,8
11	22	0	19,9	21,6	14	14	0	36,1	-33,3	17	13	0	-	14,4	21	7	0	-	-2,4

Tabelle 3 (Fortsetzung)

h	k	l	F <sub>beob</sub>	F <sub>ber</sub>	h	k	l	F <sub>beob</sub>	F <sub>ber</sub>	h	k	l	F <sub>beob</sub>	F <sub>ber</sub>	h	k	l	F <sub>beob</sub>	F <sub>ber</sub>
21	8	0	84,7	86,0	1	13	1	-	- 5,1	3	21	1	-	9,7	5	29	1	61,4	- 66,3
21	9	0	-	2,9	1	14	1	-	- 1,7	3	22	1	52,6	46,9	6	1	1	34,0	- 46,6
21	10	0	41,5	40,7	1	15	1	-	- 1,0	3	23	1	44,0	36,6	6	2	1	26,5	- 40,8
21	11	0	37,8	39,7	1	16	1	-	1,0	3	24	1	20,6	- 21,4	6	3	1	36,4	46,5
21	12	0	-	- 1,0	1	17	1	65,7	54,9	3	25	1	62,4	- 62,9	6	4	1	16,6	27,2
21	13	0	27,8	24,2	1	18	1	109,6	77,5	3	26	1	16,6	23,2	6	5	1	-	22,1
21	14	0	44,3	51,5	1	19	1	170,4	140,2	3	27	1	12,0	- 11,8	6	6	1	-	- 2,8
21	15	0	45,5	- 17,5	1	20	1	57,4	- 51,0	3	28	1	12,5	14,5	6	7	1	60,8	93,6
22	1	0	-	- 10,6	1	21	1	23,8	- 27,0	3	29	1	12,0	- 19,6	6	8	1	-	5,3
22	2	0	40,1	42,8	1	22	1	-	- 11,6	4	1	0	19,6	14,0	6	9	1	109,8	-146,2
22	3	0	23,1	27,9	1	23	1	18,1	20,4	4	2	1	34,0	- 56,0	6	10	1	-	4,6
22	4	0	100,9	88,3	1	24	1	53,7	- 51,7	4	3	1	36,5	- 55,0	6	11	1	-	12,7
22	5	0	-	14,1	1	25	1	76,4	71,2	4	4	1	60,4	- 80,8	6	12	1	13,4	- 16,9
22	6	0	39,8	42,9	1	26	1	59,9	- 64,9	4	5	1	34,9	52,9	6	13	1	34,7	27,6
22	7	0	25,5	- 20,7	1	27	1	60,2	- 57,9	4	6	1	59,6	- 95,2	6	14	1	13,9	- 19,2
22	8	0	53,1	- 52,6	1	28	1	22,8	29,9	4	7	1	77,6	110,6	6	15	1	262,5	-230,6
22	9	0	-	4,0	1	29	1	17,4	36,2	4	8	1	156,2	-151,1	6	16	1	202,5	-150,7
22	10	0	46,2	48,1	2	1	1	58,9	93,4	4	9	1	211,9	207,5	6	17	1	20,3	- 15,4
22	11	0	53,4	- 49,4	2	2	1	75,7	-138,9	4	10	1	56,4	54,8	6	18	1	-	- 3,0
22	12	0	53,4	25,7	2	3	1	35,5	- 52,0	4	11	1	-	- 13,4	6	19	1	13,9	21,7
23	1	0	-	- 2,5	2	4	1	51,3	73,6	4	12	1	-	7,7	6	20	1	74,0	- 55,3
23	2	0	29,9	- 31,4	2	5	1	191,4	313,9	4	13	1	-	- 7,8	6	21	1	48,7	45,8
23	3	0	41,1	47,6	2	6	1	101,2	154,9	4	14	1	82,6	- 64,3	6	22	1	128,3	-130,0
23	4	0	71,9	- 78,5	2	7	1	32,1	- 31,5	4	15	1	169,7	124,8	6	23	1	62,2	40,5
23	5	0	-	- 11,0	2	8	1	37,4	- 33,8	4	16	1	14,8	24,1	6	24	1	39,4	46,1
23	6	0	-	13,6	2	9	1	37,4	34,7	4	17	1	39,3	- 32,2	6	25	1	-	2,1
23	7	0	24,4	26,1	2	10	1	128,8	116,0	4	18	1	-	11,7	6	26	1	40,1	- 40,4
23	8	0	53,4	- 62,8	2	11	1	110,4	101,3	4	19	1	-	11,4	6	27	1	61,1	62,2
23	9	0	42,5	59,5	2	12	1	109,8	96,4	4	20	1	13,4	- 17,6	6	28	1	49,4	- 56,1
23	10	0	-	2,9	2	13	1	55,5	- 41,3	4	21	1	55,2	49,7	7	1	1	75,2	- 53,9
1	0	1	31,8	- 84,0	2	14	1	-	- 6,8	4	22	1	90,0	- 70,6	7	2	1	94,3	-127,1
3	0	1	55,7	80,4	2	15	1	34,3	20,3	4	23	1	56,6	- 47,9	7	3	1	102,7	-135,5
5	0	1	14,8	23,4	2	16	1	-	5,3	4	24	1	64,7	56,4	7	4	1	26,0	- 36,8
7	0	1	203,6	279,2	2	17	1	66,7	- 48,9	4	25	1	54,9	48,1	7	5	1	30,8	41,8
9	0	1	82,6	79,8	2	18	1	78,9	- 64,5	4	26	1	-	- 1,4	7	6	1	31,1	30,3
11	0	1	5,9	16,7	2	19	1	117,7	95,9	4	27	1	32,3	- 29,3	7	7	1	31,9	- 38,3
13	0	1	158,9	150,9	2	20	1	130,7	-108,1	4	28	1	61,1	- 78,9	7	8	1	107,9	-193,7
15	0	1	-	4,0	2	21	1	-	10,9	4	29	1	69,8	- 88,5	7	9	1	88,3	-126,3
17	0	1	121,0	110,7	2	22	1	42,2	38,3	5	1	1	66,7	68,9	7	10	1	38,6	- 43,9
19	0	1	65,7	- 63,3	2	23	1	12,5	- 17,7	5	2	1	-	10,4	7	11	1	28,7	31,7
21	0	1	13,4	- 9,1	2	24	1	20,6	23,2	5	3	1	49,0	55,5	7	12	1	34,9	- 28,0
23	0	1	38,6	37,4	2	25	1	66,0	59,8	5	4	1	-	- 2,6	7	13	1	41,7	- 41,6
0	2	1	-	- 6,4	2	26	1	17,4	8,9	5	5	1	-	1,0	7	14	1	14,8	23,2
0	4	1	65,7	-132,7	2	27	1	32,4	- 38,7	5	6	1	23,6	- 34,6	7	15	1	14,3	- 11,5
0	6	1	82,2	-135,4	2	28	1	39,0	43,4	5	7	1	24,4	32,4	7	16	1	29,1	- 26,6
0	8	1	-	- 7,2	2	29	1	32,3	35,9	5	8	1	-	- 13,4	7	17	1	25,1	25,9
0	10	1	14,8	36,3	3	1	1	78,9	-140,4	5	9	1	62,4	- 64,4	7	18	1	-	1,9
0	12	1	160,1	169,2	3	2	1	137,9	208,1	5	10	1	-	2,3	7	19	1	19,6	- 33,3
0	14	1	-	- 7,9	3	3	1	-	- 1,0	5	11	1	-	- 1,1	7	20	1	29,6	26,6
0	16	1	-	9,5	3	4	1	-	5,0	5	12	1	56,9	56,5	7	21	1	26,5	23,3
0	18	1	260,2	207,8	3	5	1	131,1	187,6	5	13	1	33,4	- 26,4	7	22	1	80,0	- 57,6
0	20	1	-	- 1,0	3	6	1	-	- 3,3	5	14	1	138,3	106,8	7	23	1	-	11,2
0	22	1	-	- 3,2	3	7	1	79,7	- 92,3	5	15	1	203,1	-172,3	7	24	1	18,4	24,8
0	24	1	110,4	103,6	3	8	1	135,2	139,4	5	16	1	-	2,9	7	25	1	46,1	- 47,9
0	26	1	79,6	85,4	3	9	1	118,4	-108,4	5	17	1	14,8	16,1	7	26	1	8,5	14,3
1	1	1	-	3,8	3	10	1	177,4	-149,1	5	18	1	14,3	18,0	7	27	1	43,4	- 48,0
1	2	1	7,7	17,1	3	11	1	-	1,2	5	19	1	-	- 1,8	8	1	1	98,4	-153,5
1	3	1	51,8	67,1	3	12	1	15,5	17,7	5	20	1	13,4	17,3	8	2	1	124,4	-179,7
1	4	1	5,9	- 14,5	3	13	1	19,4	- 26,1	5	21	1	123,5	-111,2	8	3	1	86,9	-145,6
1	5	1	94,3	149,3	3	14	1	-	- 11,5	5	22	1	85,2	- 67,7	8	4	1	77,2	117,1
1	6	1	72,3	88,5	3	15	1	13,9	- 12,0	5	23	1	43,7	- 41,3	8	5	1	95,3	-138,5
1	7	1	-	- 1,0	3	16	1	25,1	17,7	5	24	1	61,4	- 57,3	8	6	1	26,3	- 33,7
1	8	1	-	3,4	3	17	1	86,6	66,7	5	25	1	-	6,1	8	7	1	75,2	106,1
1	9	1	7,7	- 15,5	3	18	1	76,1	57,4	5	26	1	-	- 3,6	8	8	1	43,2	- 39,1
1	10	1	14,8	- 28,7	3	19	1	-	7,8	5	27	1	27,4	- 24,4	8	9	1	-	9,7
1	12	1	178,8	202,6	3	20	1	44,9	- 48,9	5	28	1	-	- 5,7	8	10	1	-	- 1,0

Tabelle 3 (Fortsetzung)

h k l	$F_{beob}$	$F_{ber}$	h k l	$F_{beob}$	$F_{ber}$	h k l	$F_{beob}$	$F_{ber}$	h k l	$F_{beob}$	$F_{ber}$
8 11 1	42,8	- 53,9	10 25 1	65,3	65,3	13 13 1	27,6	29,8	16 9 1	52,9	- 37,1
8 12 1	-	- 12,8	10 26 1	54,2	57,9	13 14 1	19,1	29,3	16 10 1	100,0	- 84,9
8 13 1	65,3	56,2	11 1 1	63,7	- 54,5	13 15 1	-	- 4,4	16 11 1	56,2	42,6
8 14 1	14,3	- 12,4	11 2 1	48,7	38,7	13 16 1	12,5	- 22,7	16 12 1	80,0	- 65,3
8 15 1	103,8	- 96,7	11 3 1	48,7	- 42,0	13 17 1	12,5	- 8,6	16 13 1	109,3	94,5
8 16 1	-	1,0	11 4 1	20,0	- 22,2	13 18 1	66,6	58,4	16 14 1	36,2	33,4
8 17 1	-	28,8	11 5 1	56,8	- 55,4	13 19 1	62,4	- 61,3	16 15 1	35,2	- 20,1
8 18 1	19,6	27,5	11 6 1	14,3	20,1	13 20 1	38,2	- 43,9	16 16 1	110,4	-117,8
8 19 1	13,0	- 16,6	11 7 1	14,3	- 20,5	13 21 1	-	- 36,0	16 17 1	-	- 3,8
8 20 1	31,6	- 34,2	11 8 1	20,3	- 37,0	13 22 1	11,4	13,0	16 18 1	-	1,4
8 21 1	54,0	- 48,2	11 9 1	14,3	22,6	13 23 1	40,5	43,3	16 19 1	41,0	47,2
8 22 1	64,4	56,7	11 10 1	80,4	-103,6	13 24 1	23,0	24,6	16 20 1	20,0	- 14,4
8 23 1	-	15,0	11 11 1	14,8	- 18,4	13 25 1	-	- 4,2	16 21 1	17,4	9,2
8 24 1	-	- 1,0	11 12 1	110,4	133,7	14 1 1	136,1	125,5	17 1 1	86,3	59,6
8 25 1	-	- 11,5	11 13 1	128,8	139,5	14 2 1	-	5,4	17 2 1	97,5	- 63,1
8 26 1	72,3	- 68,4	11 14 1	-	3,9	14 3 1	62,9	35,3	17 3 1	97,5	- 71,6
9 1 1	41,3	- 16,7	11 15 1	37,7	42,9	14 4 1	88,3	53,9	17 4 1	42,3	- 35,3
9 2 1	71,6	- 54,1	11 16 1	44,9	- 43,7	14 5 1	54,4	37,9	17 5 1	36,2	- 20,8
9 3 1	-	13,2	11 17 1	-	- 1,0	14 6 1	64,8	- 37,6	17 6 1	107,6	91,1
9 4 1	73,7	-100,5	11 18 1	50,6	43,1	14 7 1	94,0	73,7	17 7 1	109,3	85,4
9 5 1	52,3	69,0	11 19 1	118,6	116,2	14 8 1	85,5	- 69,4	17 8 1	50,6	- 34,2
9 6 1	42,7	- 58,0	11 20 1	-	- 1,9	14 9 1	13,4	20,1	17 9 1	95,7	- 78,4
9 7 1	-	- 3,5	11 21 1	-	- 15,4	14 10 1	-	8,4	17 10 1	58,9	- 47,1
9 8 1	-	- 31,2	11 22 1	-	- 13,4	14 11 1	-	- 6,8	17 11 1	39,1	31,5
9 9 1	35,5	55,7	11 23 1	49,4	52,8	14 12 1	58,4	- 48,3	17 12 1	23,6	- 16,6
9 10 1	41,5	- 51,5	11 24 1	47,6	- 56,4	14 13 1	-	- 4,9	17 13 1	-	- 11,7
9 11 1	100,9	129,4	11 25 1	70,2	85,3	14 14 1	57,0	- 52,3	17 14 1	49,6	- 42,6
9 12 1	71,1	- 74,2	11 26 1	36,4	40,8	14 15 1	25,6	29,8	17 15 1	-	- 11,5
9 13 1	65,4	- 52,0	12 1 1	40,5	30,5	14 16 1	67,1	57,5	17 16 1	37,5	- 43,4
9 14 1	98,4	96,2	12 2 1	40,5	29,7	14 17 1	36,2	- 27,3	17 17 1	62,2	- 59,4
9 15 1	37,9	- 26,2	12 3 1	130,0	-157,1	14 18 1	44,0	38,1	17 18 1	7,7	12,9
9 16 1	36,1	37,0	12 4 1	-	9,9	14 19 1	14,3	22,2	17 19 1	93,0	-108,0
9 17 1	-	- 3,9	12 5 1	91,7	119,3	14 20 1	44,4	40,4	17 20 1	20,3	22,6
9 18 1	74,0	- 64,6	12 6 1	130,7	185,8	14 21 1	47,0	52,6	17 21 1	31,8	16,0
9 19 1	-	- 15,3	12 7 1	45,6	43,7	14 22 1	-	3,1	18 1 1	60,4	45,7
9 20 1	81,5	53,6	12 8 1	45,8	- 37,1	14 23 1	28,2	- 38,0	18 2 1	57,9	- 45,4
9 21 1	24,6	- 22,6	12 9 1	-	4,7	15 1 1	61,4	36,7	18 3 1	100,0	- 91,1
9 22 1	64,4	- 59,6	12 10 1	45,7	- 42,1	15 2 1	5,9	- 2,5	18 4 1	49,9	40,5
9 23 1	-	- 18,4	12 11 1	91,7	97,5	15 3 1	92,3	- 60,6	18 5 1	50,8	- 45,6
9 24 1	49,4	- 48,0	12 12 1	62,4	57,0	15 4 1	58,1	27,2	18 6 1	86,3	- 70,1
9 25 1	58,4	63,2	12 13 1	82,6	85,9	15 5 1	129,7	-106,0	18 7 1	57,3	38,9
9 26 1	59,4	74,1	12 14 1	-	- 5,6	15 6 1	34,9	21,6	18 8 1	43,8	- 28,0
10 1 1	12,5	- 22,2	12 15 1	-	- 9,3	15 7 1	46,8	- 28,3	18 9 1	100,9	- 83,8
10 2 1	89,0	119,3	12 16 1	84,4	78,7	15 8 1	60,1	51,5	18 10 1	72,8	- 59,4
10 3 1	13,4	- 6,0	12 17 1	-	- 7,0	15 9 1	43,7	- 29,5	18 11 1	83,7	- 62,2
10 4 1	27,4	- 17,1	12 18 1	-	- 21,2	15 10 1	13,4	9,6	18 12 1	62,9	- 56,3
10 5 1	27,4	27,8	12 19 1	51,5	44,5	15 11 1	42,7	28,2	18 13 1	20,3	21,6
10 6 1	13,9	17,7	12 20 1	61,2	47,4	15 12 1	41,5	23,6	18 14 1	18,7	14,1
10 7 1	33,8	- 24,1	12 21 1	-	- 17,3	15 13 1	-	- 9,3	18 15 1	39,7	- 34,6
10 8 1	20,0	13,9	12 22 1	54,9	55,8	15 14 1	110,9	104,9	18 16 1	16,3	10,6
10 9 1	-	- 20,3	12 23 1	35,5	- 33,5	15 15 1	36,4	- 24,5	18 17 1	33,2	19,4
10 10 1	20,6	16,2	12 24 1	10,3	- 15,5	15 16 1	63,4	- 64,1	19 1 1	-	7,2
10 11 1	82,9	-106,9	12 25 1	23,4	14,7	15 17 1	21,7	17,4	19 2 1	95,7	- 76,5
10 12 1	48,0	55,1	12 26 1	-	23,3	15 18 1	9,8	- 11,9	19 3 1	12,0	13,7
10 13 1	40,6	- 40,8	13 1 1	146,1	-115,7	15 19 1	33,5	- 26,0	19 4 1	95,9	- 74,9
10 14 1	65,3	- 60,1	13 2 1	92,3	64,6	15 20 1	66,3	71,5	19 5 1	60,4	- 43,5
10 15 1	75,0	- 73,6	13 3 1	79,6	53,0	15 21 1	-	- 13,1	19 6 1	46,3	29,1
10 16 1	43,5	39,7	13 4 1	103,6	- 63,6	15 22 1	37,9	- 50,7	19 7 1	80,4	- 63,6
10 17 1	128,3	-127,4	13 5 1	46,3	33,3	16 1 1	13,9	- 10,3	19 8 1	-	8,8
10 18 1	116,9	111,9	13 6 1	93,3	59,6	16 2 1	45,0	29,7	19 9 1	48,0	39,0
10 19 1	70,8	65,4	13 7 1	29,1	- 23,3	16 3 1	-	7,0	19 10 1	10,3	- 9,6
10 20 1	-	16,1	13 8 1	110,4	81,7	16 4 1	99,1	71,7	19 11 1	30,8	29,8
10 21 1	34,7	26,6	13 9 1	109,3	105,9	16 5 1	34,0	29,1	19 12 1	-	10,6
10 22 1	-	4,8	13 10 1	91,0	- 86,4	16 6 1	27,6	- 14,1	19 13 1	62,9	- 57,2
10 23 1	-	- 11,5	13 11 1	40,8	34,8	16 7 1	30,6	23,8	19 14 1	38,5	25,5
10 24 1	31,3	33,1	13 12 1	83,7	64,4	16 8 1	108,1	84,8	19 15 1	6,9	- 9,8

Tabelle 3 (Fortsetzung)

h k l	$F_{beob}$	$F_{ber}$	h k l	$F_{beob}$	$F_{ber}$	h k l	$F_{beob}$	$F_{ber}$	h k l	$F_{beob}$	$F_{ber}$
19 17 1	33,5	23,8	20 11 1	65,3	- 62,4	21 8 1	-	- 5,3	22 6 1	42,2	44,5
20 1 1	60,4	- 32,7	20 12 1	7,7	14,2	21 9 1	67,6	70,9	22 7 1	-	7,0
20 2 1	95,0	70,4	20 13 1	35,9	40,0	21 10 1	43,8	- 40,6	22 8 1	19,4	16,2
20 3 1	-	7,5	20 14 1	34,1	- 29,8	21 11 1	78,9	- 84,7	22 9 1	55,7	- 56,1
20 4 1	-	1,5	21 1 1	27,1	- 29,2	21 12 1	19,6	- 23,9	22 10 1	57,9	- 49,7
20 5 1	69,8	- 61,5	21 2 1	-	- 4,5	21 13 1	81,8	93,7	23 1 1	39,4	- 7,6
20 6 1	61,4	51,9	21 3 1	32,7	36,9	22 1 1	28,7	32,8	23 2 1	40,2	- 40,8
20 7 1	54,0	- 46,6	21 4 1	-	1,6	22 2 1	28,7	32,0	23 3 1	55,2	39,6
20 8 1	25,1	23,3	21 5 4	44,4	- 40,8	22 3 1	51,8	- 49,7	23 4 1	65,7	- 47,3
20 9 1	47,7	- 40,5	21 6 1	-	17,5	22 4 1	100,6	-104,8	23 5 1	-	- 9,4
20 10 1	32,4	27,6	21 7 1	39,0	37,3	22 5 1	-	- 5,1			

Parameter zu erhalten, wurden Fourier-Schnitte unter Berücksichtigung der Vorzeichen der zweiten Iteration berechnet. Für das S-Atom 6 konnten keine plausiblen Parameter in den Fourier-Schnitten gefunden werden. Dagegen ergaben sich für das Metallatom 4 folgende neue Parameter:  $x = 0,035$ ,  $y = 0,433$ ,  $z = 3/4$ . In der ursprünglich für 4\* eingesetzten Lage erschien kein Metallmaximum. Die Parameter der Metall- und Schwefelatome aus dieser Fourier-Synthese nach der zweiten Iteration sind in Tab. 2 enthalten.

Mit den neuen Parametern aus diesen Fourier-Schnitten wurden weitere Iterationen berechnet. Bereits nach der folgenden Iteration war der  $R_1$ -Faktor von 0,44 auf 0,356 gefallen. Der Temperaturfaktor des betreffenden Metallatoms 4 lag in der Größenordnung der anderen Atome. Nach der siebenten Iteration war  $R_1$  auf den Wert von 0,257 gesunken. Allerdings hatte die S-Punktlage 6 noch immer den abnorm hohen Temperaturfaktor  $B \sim 3,0$ . Der Fourier-Schnitt in  $z = 1/4$ , mit den Vorzeichen der siebenten Iteration berechnet, ergab für das S-Atom 6 die neuen Parameter  $x = 0,230$ ,  $y = 0,230$ . Hiermit wurde eine weitere Iteration durchgeführt. Der Temperaturfaktor des S-Atoms 6 ergab sich nun in der normalen Größenordnung.  $R_1$  sank nach dieser Iteration auf den Wert 0,245.

Da sich die Parameter aller Atome nach dieser letzten Iteration nicht geändert hatten, wurde das Refinement beendet (Tab. 2). Abb. 3a und 3b zeigen die beiden Fourier-Schnitte in der Höhe  $z = 1/4$  und  $z = 3/4$ , die mit den Vorzeichen der siebenten Iteration berechnet wurden. Tab. 3 gibt die beobachteten und berechneten  $F_{hko}$ - und  $F_{hk1}$ -Werte der letzten Iteration wieder.

Aus dem eben dargelegten Verlauf der Strukturbestimmung am Cosalit kann man nachstehende Folgerungen ziehen: Die Superpositionsmethode kann immer dann mit Erfolg herangezogen werden, wenn keine Patterson-Maxima verschiedener Atome zusammenfallen.

Im Falle des Cosalits (Abb. 4) erkennt man, daß dies nicht der Fall ist. Deshalb war es schwierig, eindeutige Parameter für die Metallatome 4 und 8 zu finden.

Für die Messung der Intensitäten sollten nach Möglichkeit Kristalle verwendet werden, die zu einer Kugel geschliffen sind. Im vorliegenden Fall des Cosalits wurde dies noch nicht durchgeführt. Die unregelmäßige Absorption dürfte daher die Analyse der Patterson-Synthese

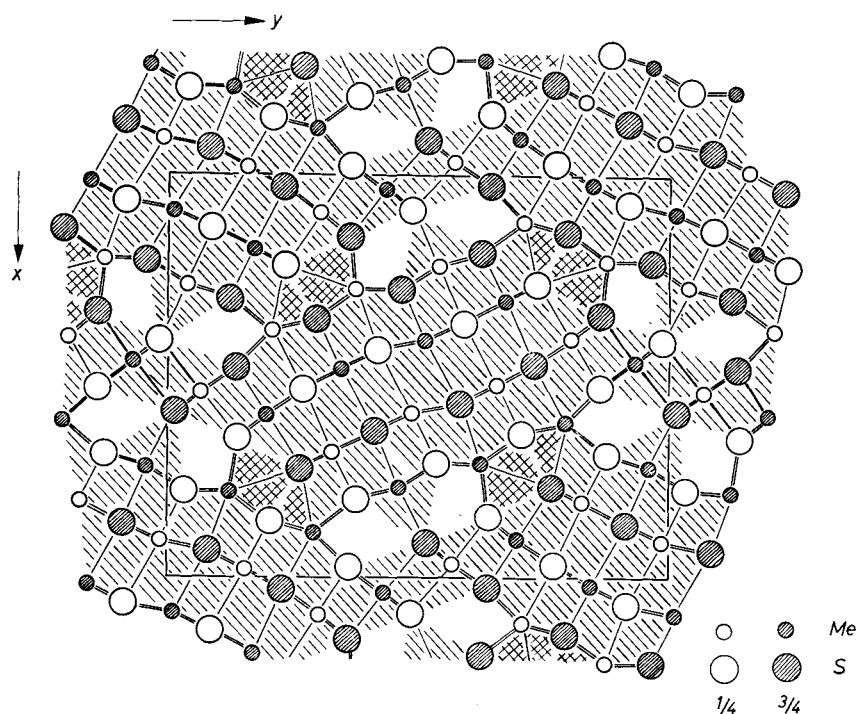


Abb. 4. Struktur des Cosalits projiziert in Richtung  $[001]$ . Die Bereiche, die sich vom PbS-Gitter ableiten lassen, sind parallel schraffiert. Die stark verzerrten PbS-Bereiche sind mit einer Kreuzgitterung versehen.

erschwert haben. Es war auch aus diesem Grunde nicht zu erwarten, daß der  $R_1$ -Wert wesentlich unter 0,25 sinken würde.

Erfreulicherweise ergab sich bei der Anwendung des least-squares-Programms, daß sich Atome mit falschen Parametern durch einen abnorm hohen Temperaturfaktor erkennen ließen. Dadurch werden die Atomformfaktoren der falsch liegenden Atome stark erniedrigt; die Vorzeichen stimmen zu einem großen Teil mit denjenigen Vorzeichen

überein, die aus der endgültigen Struktur errechnet werden. Anschließende Fourier-Synthesen bzw. Differenzen-Fourier-Synthesen geben besser Aufschluß über die wirkliche Lage der Atome.

Im Falle des Cosalits war dies der einzige Weg, die endgültige Struktur zu finden. Die Maxima der S-Atome tauchten erst dann deutlich aus dem Untergrund auf, nachdem alle Parameter der Metallatome richtig ermittelt waren. Das zeigt sich deutlich bei der Bestimmung der Parameter des S-Atoms 6. Die Methode der kleinsten Quadrate stellt damit eine wertvolle Hilfe für die Überprüfung von Strukturvorschlägen dar.

### Strukturbeschreibung

Die Struktur des Cosalits (Abb.4) enthält große zusammenhängende Bereiche, die von einer deformierten Bleiglanzstruktur abgeleitet werden können, wenn man das Bleiglanzgitter in Richtung [110] projiziert. In Abb.4 sind diese Bereiche parallel schraffiert gezeichnet; ihre stärker deformierten Randgebiete sind durch Kreuzgitterung gekennzeichnet. Innerhalb dieser PbS-Bereiche haben die Metallatome eine verzerrt oktaedrische Umgebung. An den Rändern dieser PbS-Bereiche erhöht sich die Koordinationszahl der Metallatome auf 8, weil einzelne S-Punktlagen der oktaedrischen Umgebung aufspalten (HELLNER, 1958).

Aus der Strukturanalyse konnte keine Unterscheidung zwischen Pb- und Bi-Atomen getroffen werden, da sich ihre Atomfaktoren nur um 1 unterscheiden.

Auf Grund der Atomabstände (Tab.4 und Abb.2) gibt es 4 Metallatome, die Me—S-Abstände unter 2,74 Å haben. Es sind dies die Metallatome 1, 2, 5 und 6. Diese Metallpunktlagen dürften mit Bi-Atomen besetzt sein.

Die kleinsten S—S-Abstände sind in den Gebieten zu finden, wo die großen PbS-Bereiche aneinandergrenzen. Der kleinste S—S-Abstand beträgt  $d = 3,27$  Å und schließt eine Molekülbindung, wie sie z. B. im Pyritgitter vorliegt, aus.

Aus den beiden Fourier-Schnitten (Abb.3a und 3b) geht hervor, daß das Maximum des Atoms 7 in dem Fourier-Schnitt  $z = 1/4$  und das Maximum des Atoms 4 im Schnitt  $z = 3/4$  kleiner sind als die übrigen Metallmaxima. Für eine eventuelle statistische Besetzung durch Fe bzw. Cu, wie sie auf Grund von einigen Analysen von BERRY (1939) diskutiert wurden, kommen diese beiden Atomlagen in Frage.

Tabelle 4. *Abstände*

Metall	1:	S 9	2,62 (1)	Metall	5:	S 5	2,62 (1)
		S 10	2,83 (2)			S 7	2,85 (2)
		S 2	2,85 (2)			S 10	3,04 (2)
		S 7	3,25 (1)			S 10	3,44 (1)
Metall	2:	S 1	2,64 (1)	Metall	6:	S 8	2,54 (1)
		S 4	2,74 (2)			S 6	2,66 (2)
		S 2	2,94 (2)			S 7	3,04 (2)
		S 6	3,05 (1)			S 2	3,31 (1)
Metall	3:	S 3	2,84 (1)	Metall	7:	S 9	2,99 (2)
		S 5	2,93 (2)			S 6	3,03 (1)
		S 8	2,93 (2)			S 1	3,15 (2)
		S 7	2,97 (1)			S 2	3,18 (1)
						S 8	3,18 (2)
Metall	4:	S 3	2,74 (2)	Metall	8:	S 10	2,90 (1)
		S 4	2,82 (1)			S 5	2,99 (2)
		S 3	2,83 (1)			S 9	3,03 (2)
		S 1	2,89 (2)			S 4	3,38 (2)
						S 6	3,54 (1)
Schwefel	1:	Me2	2,64 (1)	Schwefel	3:	Me4	2,74 (2)
		Me4	2,89 (2)			Me4	2,83 (1)
		Me7	3,15 (2)			Me3	2,84 (1)
						S 3	3,88 (2)
		S 8	3,27 (1)			S 4	4,05 (2)
		S 2	3,88 (2)			S 3	4,06 (2)
		S 3	3,90 (1)			S 1	4,10 (2)
		S 4	3,92 (2)			S 8	4,18 (2)
		S 1	4,06 (2)			S 5	4,36 (2)
		S 3	4,10 (2)				
		S 9	4,38 (1)				
Schwefel	2:	Me1	2,85 (2)	Schwefel	4:	Me2	2,72 (2)
		Me2	2,94 (2)			Me4	2,82 (1)
		Me7	3,18 (1)			Me8	3,38 (2)
		Me6	3,31 (1)			S 5	3,55 (1)
		S 9	3,87 (2)			S 1	3,92 (2)
		S 1	3,88 (2)			S 2	3,92 (1)
		S 4	3,92 (1)			S 6	3,93 (2)
		S 10	3,98 (1)			S 3	4,05 (2)
		S 2	4,06 (2)			S 4	4,06 (2)
		S 6	4,31 (2)			S 9	4,26 (1)
		S 7	4,40 (2)				

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Schwefel 5:	Me5	2,62	(1)	Schwefel 8:	Me6	2,54	(1)
	Me3	2,93	(2)		Me3	2,93	(2)
	Me8	2,99	(2)		Me7	3,18	(2)
	S 4	3,55	(1)		S 1	3,27	(1)
	S 10	3,67	(2)		S 6	3,63	(2)
	S 7	3,91	(2)		S 7	4,01	(2)
	S 5	4,06	(2)		S 8	4,06	(2)
	S 8	4,18	(1)		S 3	4,18	(2)
	S 9	4,29	(1)		S 5	4,19	(1)
	S 3	4,36	(2)		S 9	4,22	(1)
Schwefel 6:	Me6	2,66	(2)	Schwefel 9:	Me1	2,62	(1)
	Me7	3,03	(1)		Me7	2,99	(2)
	Me2	3,05	(1)		Me8	3,03	(2)
	Me8	3,54	(1)		S 6	3,54	(2)
	S 9	3,54	(2)		S 10	3,82	(2)
	S 8	3,63	(2)		S 2	3,87	(2)
	S 4	3,93	(2)		S 9	4,06	(2)
	S 7	3,97	(1)		S 8	4,22	(1)
	S 6	4,06	(2)		S 4	4,26	(1)
	S 2	4,31	(2)		S 5	4,29	(1)
					S 1	4,38	(1)
Schwefel 7:	Me5	2,85	(2)	Schwefel 10:	Me1	2,83	(2)
	Me3	2,97	(1)		Me8	2,90	(1)
	Me6	3,04	(2)		Me5	3,04	(2)
	Me1	3,25	(1)		Me5	3,44	(1)
	S 5	3,91	(2)		S 5	3,67	(2)
	S 6	3,97	(1)		S 9	3,82	(2)
	S 8	4,01	(2)		S 2	3,98	(1)
	S 7	4,06	(2)		S 10	4,06	(2)
	S 10	4,25	(1)		S 7	4,24	(1)
	S 10	4,28	(2)		S 7	4,28	(2)
	S 2	4,40	(2)		S 10	5,12	(2)

Fast alle bekannten Strukturen der Spießglanze lassen sich in verschiedener Weise vom PbS-Gitter ableiten (HELLNER, 1958). Beim Myargyrit,  $\text{AgSbS}_2$  (HOFMANN, 1938) ist das Verhältnis Metallatome: Schwefelatome = 1:1 (Formelfaktor  $f_1^0 = \frac{\sum n_{\text{Me}}}{n_{\text{S}}}$ ). In diesem Falle sind alle oktaedrischen Lücken besetzt und die Struktur kann als ein zusammenhängender deformierter PbS-Typ aufgefaßt werden, bei dem alle Metallatome annähernd oktaedrisch von Schwefel umgeben werden.



Im Cosalit ist  $f_1^0 = 0,80$ . Dies bedeutet, daß nur  $4/5$  der oktaedrischen Lücken besetzt sind. Aus diesem Grunde gibt es nur noch *Bereiche* mit deformierter PbS-Struktur, deren Metallatome an den Rändern die Koordinationszahl 8 gegenüber Schwefel haben.

Das Volumenverhältnis der PbS-Bereiche zur Elementarzelle (Strukturkriterium)  $\text{St.K.} = \frac{V_{\text{PbS}}}{V_{\text{EZ}}}$  hat den Wert 0,74 und liegt damit in gleicher Größenordnung wie der Formelfaktor  $f_1^0$ .

Eine systematische Ordnung der Spießglanze nach dem Formelkriterium und darüber hinaus sämtlicher sulfidischer Erze ist in einer ausführlichen Arbeit eingehend diskutiert (HELLNER, 1958).

### Zusammenfassung

Der Cosalit kristallisiert in der Raumgruppe  $D_{2h}^{16}-Pbnm$ . Die Gitterkonstanten wurden neu bestimmt und betragen:  $a = 19,101 \text{ \AA}$ ,  $b = 23,913 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,061 \text{ \AA}$ . Die Kristallstruktur wurde über 3-dimensionale Patterson- und Fourier-Synthesen bestimmt. Mit Hilfe der Superpositionsmethode von Patterson-Schnitten ließen sich nur die Parameter von sieben der acht gesuchten Metall-Atome ermitteln. Über anschließend berechnete Fourier-Synthesen konnten auch die Parameter dieses letzten Atoms gefunden werden. Die Schwefel-Parameter wurden zunächst nach geometrischen Gesichtspunkten festgelegt.

Die Parameter wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Zwei abnorm hohe Temperaturfaktoren ließen erkennen, daß eine Metallpunktlage und eine Schwefelpunktlage nicht richtig waren. Diese konnten durch anschließend berechnete Fourier-Synthesen neu ermittelt werden. Der  $R_1$ -Faktor errechnete sich mit dieser endgültigen Parameterkombination zu 0,245.

Die Struktur des Cosalits zeigt große zusammenhängende Bereiche, welche sich vom deformierten PbS-Gitter ableiten lassen. Der Formelfaktor  $f_1^0 = \frac{\sum n_{\text{Me}}}{n_{\text{s}}}$  hat beim Cosalit den Wert 0,80 und sagt damit aus, daß nicht alle oktaedrischen Lücken einer idealen kubisch dichtesten Kugelpackung von Schwefel besetzt sind. An den Rändern der PbS-Bereiche erhöht sich die Koordinationszahl für zwei Metall-Punktlagen von 6 auf 8.

Auf Grund der Abstände kommen vier Punktlagen für die Besetzung mit Bi-Atomen in Frage; ebenso lassen sich zwei Punktlagen für eine eventuelle statistische Besetzung von Fe und Cu aus der Fourier-Synthese angeben.

Für einen Teil der Rechnungen stand ein IBM-Magnettrommelrechner 650 im Institut für Praktische Mathematik, Darmstadt, zur Verfügung, wofür der Deutschen Forschungsgemeinschaft und Herrn Prof. Dr. A. WALTHER unser besonderer Dank gilt. Die langwierigen Berechnungen der Parameterverfeinerungen, die für die Aufklärung dieser Struktur besonders wertvoll waren, wurden im Rechenzentrum der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, durchgeführt. Auch auf diesem Wege sei Herrn Direktor Prof. Dr. BAYER aufrichtig gedankt.

#### Literatur

- L. G. BERRY (1939), Studies of mineral sulpho-salts. 1. Cosalite from Canada and Sweden. Univ. Toronto Studies, Geol. Ser. No. 42, 23—30.
- A. J. BRADLEY (1935), The absorption factor for the powder and rotating-crystal methods of x-ray crystal analysis. Proc. Physic. Soc. 47, 879—899.
- R. EULER und E. HELLNER (1960), Über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze. VI. Zur Kristallstruktur des Meneghinitis. Z. Kristallogr. 113, 345—372.
- E. HELLNER (1956), Zur Strukturbestimmung mit Hilfe von Superpositions-methoden. Z. Kristallogr. 108, 64—81.
- (1957), Über eine Analog-Maschine zur Berechnung von Struktur-faktoren mit Hilfe von Drehtransformatoren. Acta Crystallogr. 10, 740.
- (1958), A structural scheme for the sulfide minerals. J. Geology 66, 503—525.
- und G. LEINWEBER (1956), Zur Intensitätsmessung von Röntgeninterferenzen aus Filmen I. Über ein „linear“ registrierendes Mikrophotometer. Z. Kristallogr. 108, 44—51.
- W. HOFMANN (1938), Die Struktur des Myargyrits. Sitzungsber. preuß. Akad. Wiss., phys.-math. Kl. 1938, 111—119.
- M. E. SENKO and D. H. TEMPLETON (1956), Least squares II operating instructions. Univ. Calif., Radiation Lab., Berkeley, Calif.
- HJ. SJÖGREN (1878), Om några vismut mineralier från Nordmarks grufvor i Vermland. (Über einige Wismutminerale aus den Gruben der Normark in Wermland.) Geol. För. Förh. Stockholm 4, 106—111.
- T. L. WALKER (1921), Cosalite from Ontario. Univ. Toronto Studies, Geol. Ser. Nr. 12, 15—10.