

Verfeinerung der Kristallstruktur  
von Bournonit  $[(\text{SbS}_3)_2|\text{Cu}_2^{\text{IV}}\text{Pb}^{\text{VII}}\text{Pb}^{\text{VIII}}]$   
und von Seligmannit  $[(\text{AsS}_3)_2|\text{Cu}_2^{\text{IV}}\text{Pb}^{\text{VII}}\text{Pb}^{\text{VIII}}]$ \*

Von A. EDENHARTER und W. NOWACKI

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern<sup>1</sup>

und Y. TAKÉUCHI

Mineralogical Institute, University of Tokyo<sup>2</sup>

(Eingegangen am 29. Oktober 1969)

**Abstract**

The crystal structure of bournonite and seligmannite have been refined by three-dimensional counter data. Four chemical units of  $\text{PbCuSbS}_3$  resp.  $\text{PbCuAsS}_3$  are in the unit cell of the symmetry  $C_{2v}^7-Pn2_1m$ . The lattice constants are for bournonite  $a = 8.153 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.692 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.793 \pm 0.002 \text{ \AA}$ , and for seligmannite  $a = 8.076 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.737 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.634 \pm 0.003 \text{ \AA}$ . The refinement of the structures was performed by least-squares method. With anisotropic temperature factors and anomalous dispersion the  $R$  factor has been reduced to 4.8% for bournonite and 2.6% for seligmannite. The two sulfosalt structures are isotypic. The Pb(1) atoms are surrounded by eight S atoms, the Pb(2) atoms by seven S atoms. The Sb resp. As atoms have a trigonal pyramidal coordination by the S atoms. The  $\text{SbS}_3$  resp.  $\text{AsS}_3$  pyramids are isolated. The Sb–S resp. As–S distances are in good agreement with the Sb–S resp. As–S covalent-bond length. The Cu atoms are slightly deformed tetrahedrally coordinated by four S atoms. The Cu tetrahedra are sharing corners parallel to the  $c$  axis.

**Auszug**

Die Kristallstruktur von Bournonit und von Seligmannit wurde mit dreidimensionalen Zählrohrdaten verfeinert. Vier Formeleinheiten  $\text{PbCuSbS}_3$  bzw.  $\text{PbCuAsS}_3$  befinden sich in der Elementarzelle der Symmetrie  $C_{2v}^7-Pn2_1m$ . Die Gitterkonstanten sind für Bournonit  $a = 8,153 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,692 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ,

\* Mitt. Nr. 202.

<sup>1</sup> Bern, Sahlistr. 6 (Schweiz).

<sup>2</sup> Mineralogical Institute, Faculty of Science, University of Tokyo, Hongo-Tokyo, Japan.

$c = 7,793 \pm 0,002 \text{ \AA}$ , für Seligmannit  $a = 8,076 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,737 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,634 \pm 0,003 \text{ \AA}$ . Die Strukturverfeinerung wurde mit der Methode der kleinsten Quadrate vorgenommen. Unter Berücksichtigung von anisotropen Temperaturfaktoren und anomaler Streuung wurde für Bournonit  $R = 4,8\%$  und für Seligmannit  $R = 2,6\%$  erhalten. Die Strukturen der beiden Sulfosalze sind isotyp.

Die Pb(1)-Atome sind von acht S-Atomen, die Pb(2)-Atome von sieben S-Atomen umgeben. Die Sb- bzw. As-Atome weisen trigonal-pyramidale Koordination durch die S-Atome auf. Die  $\text{SbS}_3$ - bzw.  $\text{AsS}_3$ -Pyramiden sind isoliert. Die (Sb-S)- und die (As-S)-Abstände stimmen gut mit den (Sb-S)- und (As-S)-Abständen bei kovalenter Bindung überein. Die Cu-Atome sind leicht deformiert tetraedrisch von vier S-Atomen umgeben. Die Cu-Tetraeder sind über Ecken miteinander in Richtung der  $c$ -Achse verknüpft.

### Einleitung

Die von HELLNER und LEINWEBER (1956) und LEINWEBER (1957) bestimmten Kristallstrukturen von Bournonit und Seligmannit weisen relativ hohe  $R$ -Werte (24,7–34,1%) auf; entsprechend ungenau sind die Atomlagen und damit die Abstände und Winkel. 1965 erschien eine Arbeit von PENKOV und SAFIN über „Nuclear quadrupole resonance in bournonite“. Die Autoren interpretieren ihre Kernresonanzmessungen an Hand des Strukturmodells von HELLNER und LEINWEBER und bestätigen das Vorhandensein von  $\text{SbS}_3$ -Pyramiden, finden daneben aber  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -Komplexe. Nach der Klassifikation der Sulfosalze von NOWACKI (1968, 1969) gehören Bournonit und Seligmannit zur Gruppe II.<sub>a1</sub> mit  $\varphi = 3$ ,  $\varphi = \text{S} : \text{B}$ ;  $\text{B} = \text{As, Sb, Bi}$ ). In dieser Gruppe treten isolierte  $\text{BS}_3$ -Pyramiden auf. Dies steht im Widerspruch zu den  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -Komplexen von PENKOV und SAFIN. Wir haben deshalb die beiden Sulfosalze mit eigenen dreidimensionalen Zählrohrdaten verfeinert.

### Experimentelles

Als Untersuchungsmaterial dienten uns Bournonitproben aus dem „Kupfergrüebli“ am Calanda (Kanton Graubünden); der Seligmannit stammte aus der Grube Lengenbach im Binnatal (Kanton Wallis). Die beiden Sulfosalze kristallisieren orthorhombisch. Der Habitus ist kurzprismatisch bis tafelig. Aus je einem Bruchstück konnten zwei Kugeln mit  $r = 0,074 \text{ mm}$  (Bournonit) und mit  $r = 0,097 \text{ mm}$  (Seligmannit) geschliffen werden. Die durch den Schleifvorgang zerstörten Oberflächen wurden mit konzentrierter Salpetersäure aufgelöst; anschließend wurden die beiden Kugeln in konzentrierter Ammoniaklösung gewaschen. Beide Kugeln wurden röntgenographisch untersucht.

Aus Rückstrahlaufnahmen mit einer Supper-back-reflection-Kamera (Durchmesser 114,6 mm) wurden die in Tab. 1 zusammengestellten Gitterkonstanten erhalten, die gut mit den aus der Literatur bekannten Werten übereinstimmen. Die Filme wurden mit Linien einer Pulver-

Tabelle 1. Gitterkonstanten und Raumgruppe von Bournonit und Seligmannit

	Eigene Werte	HELLNER-LEINEWEBER (1956)
Bournonit	$a = 8,153 \pm 0,003$	8,162
PbCuSbS <sub>3</sub>	$b = 8,692 \pm 0,003$	8,710
	$c = 7,793 \pm 0,002$	7,810
	mittlerer Fehler: 0,012%	
	Raumgruppe $C_{2v}^7-Pn2_1m$ ; $Z = 4$ ; $d_x = 5,84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	
Seligmannit	$a = 8,076 \pm 0,002$	8,081
PbCuAsS <sub>3</sub>	$b = 8,737 \pm 0,005$	8,747
	$c = 7,634 \pm 0,003$	7,636
	mittlerer Fehler: 0,012%	
	Raumgruppe: $C_{2v}^7-Pn2_1m$ ; $Z = 4$ ; $d_x = 5,41 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	

aufnahme von 99,90% reinem Si geeicht. Aus den Dichten  $d = 5,83 \text{ g cm}^{-3}$  für Bournonit und  $d = 5,38 \text{ g cm}^{-3}$  für Seligmannit ergeben sich  $Z = 4$  Formeleinheiten PbCuSbS<sub>3</sub> bzw. PbCuAsS<sub>3</sub> in der Elementarzelle der Symmetrie  $C_{2v}^7-Pn2_1m$ . Die röntgenographischen Dichten berechnen sich zu  $d_x = 5,84 \text{ g cm}^{-3}$  bzw.  $d_x = 5,41 \text{ g cm}^{-3}$  (siehe Tab. 1). Die chemische Zusammensetzung wurde mit der Elektronenmikrosonde Typ Cameca von H. RUDOLF bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Intensitäten wurden mit einem Supper-Pace-Autodiffraktometer mit CuK $\alpha$ -Strahlung gemessen. Beim Bournonit wurden 590 unabhängige Reflexe, beim Seligmannit 2056

Tabelle 2. Mikrosondenanalysen von Bournonit und Seligmannit

	Bournonit		Seligmannit	
Pb	44,0%	(42,4%)		
Cu	13,6	(13,0)		
Sb	23,5	(24,9)	As	17,4
S	18,9	(19,7)		21,2
	100,0%	(100,0%)		100,3%
				(100,0%)
	Anal. Nr. 262		Anal. Nr. 349	

Die theoretische Zusammensetzung ist in Klammern angegeben.

äquivalente Reflexe vermessen. Die Intensitäten wurden für Absorption und Lorentz-Polarisation entsprechend einer Kugel mit  $\mu \cdot r = 8,22$  (Bournonit) bzw.  $\mu \cdot r = 7,88$  (Seligmannit) korrigiert. Gleichzeitig wurde jedem Reflex ein Gewicht zugeordnet:  $w = \frac{1}{\sigma^2(F_0)}$ . Reflexe mit  $I < 2,33 \sigma(I)$  wurden als nicht beobachtet kodifiziert. Anschließend wurden die 2056 äquivalenten Reflexe beim Seligmannit gemittelt. Es verblieben 572 unabhängige Reflexe.

### Verfeinerung

Zunächst wurden für Bournonit mit den Parametern von HELLNER und LEINEWEBER Strukturfaktoren berechnet. Wir erhielten  $R = 26\%$ . Es wurden isotrope Temperaturfaktoren eingesetzt und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Während mehrerer Zyklen fiel der  $R$ -Wert auf  $11,5\%$ . Von hier an wurde mit anisotropen Temperaturfaktoren weitergerechnet und wir erhielten  $R = 6\%$ . Da die Pb-Atome einen relativ hohen anomalen Streuanteil besitzen ( $\Delta f' = 4$  und  $\Delta f'' = 10-9$ ), wurde die anomale Streuung berücksichtigt. Der Beitrag eines Atoms  $r$  zum reellen und imaginären Anteil der Strukturamplitude wird

$$\alpha_r = (f_r - \Delta f'_r) T \cos 2\pi(hx + ky + lz) - \Delta f''_r T \sin 2\pi(hx + ky + lz)$$

und

$$\beta_r = (f_r - \Delta f'_r) T \sin 2\pi(hx + ky + lz) + \Delta f''_r T \cos 2\pi(hx + ky + lz),$$

$T =$  Temperaturkoeffizient.

Während mehrerer Verfeinerungszyklen fiel der  $R$ -Wert auf  $4,8\%$ . Hier wurden die Parameteränderungen kleiner als der mittlere Fehler und die Verfeinerung wurde beendet. Die erhaltenen genauen Bournonit-Parameter wurden mit denen von HELLNER und LEINEWEBER verglichen. Es konnten Differenzen berechnet werden, mit denen die Seligmannit-Parameter entsprechend korrigiert wurden. Die korrigierten Parameter wurden noch mit den Werten verglichen, welche der eine von uns (Y. T.) auf Grund einer Verfeinerung mit Hilfe der Daten von HELLNER und LEINEWEBER erhalten hatte. Es wurden neue Strukturfaktoren berechnet und es ergab sich  $R = 10\%$ . Mit isotropen Temperaturfaktoren sank der  $R$ -Wert auf  $3,9\%$ . Es wurden anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt und der  $R$ -Wert sukzessive auf  $3,1\%$  gesenkt. Unter Berücksichtigung der anomalen Streuung erhielten wir  $R = 2,6\%$ .

Tabelle 3a. Koordinaten und Temperaturfaktoren für die Gleichung  $T = \exp - (h^2B_{11} + k^2B_{22} + l^2B_{33} + 2hkB_{12} + 2klB_{23} + 2lhB_{13})$  mit den Standardabweichungen der Atome in Bournonit

(Die Werte sind mit  $10^5$  multipliziert)

$x$	$\sigma_x$	$y$	$\sigma_y$	$z$	$\sigma_z$	$B_{11}$	$\sigma_{B_{11}}$	$2B_{12}$	$\sigma_{2B_{12}}$	$2B_{13}$	$\sigma_{2B_{13}}$	$B_{22}$	$\sigma_{B_{22}}$	$2B_{23}$	$\sigma_{2B_{23}}$	$B_{33}$	$\sigma_{B_{33}}$	
Pb(1)	07380	14	99050	17	00000	00	621	39	021	28	000	00	552	35	000	00	595	44
Pb(2)	55709	14	17696	18	50000	00	670	40	033	27	000	00	489	35	000	00	553	44
Sb(1)	07050	23	04091	24	50000	00	671	45	-087	43	000	00	346	39	000	00	549	50
Sb(2)	50655	26	14958	30	00000	00	732	47	015	45	000	00	611	41	000	00	621	51
Cu	27597	49	42275	52	24384	45	816	63	037	76	-114	84	680	51	-210	103	623	67
S(1)	23995	97	27917	95	00000	00	768	108	164	154	000	00	369	81	000	00	568	113
S(2)	23187	89	28860	88	50000	00	598	100	034	148	000	00	337	81	000	00	534	108
S(3)	10572	70	63870	61	23753	66	501	80	142	100	072	117	617	78	270	123	491	83
S(4)	56333	66	48165	67	26830	73	717	78	-071	118	020	112	594	73	051	152	527	81

Tabelle 3b. Koordinaten und Temperaturfaktoren für die Gleichung  $T = \exp - (h^2B_{11} + k^2B_{22} + l^2B_{33} + 2hkB_{12} + 2klB_{23} + 2lhB_{13})$  mit den Standardabweichungen der Atome in Seligmannit

(Die Werte sind mit  $10^5$  multipliziert)

$x$	$\sigma_x$	$y$	$\sigma_y$	$z$	$\sigma_z$	$B_{11}$	$\sigma_{B_{11}}$	$2B_{12}$	$\sigma_{2B_{12}}$	$2B_{13}$	$\sigma_{2B_{13}}$	$B_{22}$	$\sigma_{B_{22}}$	$2B_{23}$	$\sigma_{2B_{23}}$	$B_{33}$	$\sigma_{B_{33}}$	
Pb(1)	07903	8	00610	9	00000	00	406	23	-039	13	000	00	488	20	000	00	684	27
Pb(2)	55368	8	19272	10	50000	00	465	24	033	15	000	00	469	20	000	00	543	27
As(1)	06319	23	07360	22	50000	00	353	34	-113	35	000	00	347	30	000	00	508	41
As(2)	49593	26	15737	22	00000	00	324	35	-060	34	000	00	428	30	000	00	496	39
Cu	27430	26	42756	27	24108	27	711	37	070	44	-127	47	612	26	-195	55	746	39
S(1)	24854	54	27905	44	00000	00	492	57	-002	85	000	00	451	54	000	00	546	64
S(2)	22196	48	29237	42	50000	00	362	58	-078	74	000	00	374	49	000	00	559	64
S(3)	10420	40	64340	32	22935	41	493	49	238	58	040	77	485	36	051	69	627	52
S(4)	55870	34	49398	37	27527	43	544	44	-059	63	-124	60	489	36	-018	71	529	53

Tabelle 4 a. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden von Bournonit

h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
2 0 0	293.8	311.2	7 1 5	103.4	103.9	1 2 7	115.4	118.5	0 3 10	41.1	41.3	7 5 2	37.7	37.1
4	463.2	524.2	8	47.9	50.1	2	94.1	99.8	1	103.9	105.6	8	54.5	55.7
6	185.8	203.4	1 6	48.1	54.1	3	108.0	106.7	1 4 0	53.4	53.0	6 5 3	266.4	271.4
8	255.2	271.8	1	56.6	61.9	4	77.9	71.3	2	43.9	50.7	1	38.1	37.0
1 0 1	131.1	102.8	2	44.0	49.3	5	96.3	92.2	3	41.1	45.5	2	174.0	170.4
3	78.7	79.0	3	52.7	54.0	6	69.7	69.1	4	62.6	67.1	3	38.4	35.5
5	69.7	70.9	4	41.9	43.0	0 2 8	22.2	22.8	5	38.4	42.5	4	182.9	176.8
7	44.8	43.5	5	50.2	49.6	1	115.9	120.6	6	33.7	34.9	5	25.5	26.2
9	40.3	41.7	6	36.1	36.6	2	84.7	81.7	7	24.5	27.1	6	126.7	120.4
0 0 2	239.9	219.3	7	34.5	34.7	3	114.3	111.5	8	38.1	37.3	7	24.8	24.4
2	240.0	226.7	0 1 7	83.3	85.6	4	20.6	17.8	0 4 1	166.9	185.6	0 5 4	38.7	39.4
4	165.5	156.6	1	32.7	33.3	5	95.9	94.1	1	48.2	51.1	1	117.3	123.2
6	127.5	135.7	2	17.5	21.1	6	57.6	55.8	2	299.0	293.0	2	76.6	73.5
8	87.6	84.6	3	46.8	45.2	0 2 9	31.0	32.7	3	32.6	35.8	3	104.6	102.7
1 0 3	129.0	122.0	4	71.2	69.7	1	60.5	61.8	4	143.2	151.4	4	36.3	30.6
3	98.0	84.6	5	17.2	14.6	2	27.4	23.1	5	39.3	42.8	5	104.4	101.9
5	113.8	102.9	6	20.5	18.4	3	58.4	58.0	6	185.8	186.9	6	50.3	48.9
7	42.6	39.7	7	39.7	39.5	4	27.9	27.6	7	10.1	15.7	7	64.4	62.6
9	65.8	65.9	0 1 8	84.2	87.1	0 2 10	57.1	57.9	8	92.0	93.6	0 5 5	88.1	88.3
0 0 4	188.2	186.3	1	25.3	27.7	1	43.1	42.8	0 4 2	64.2	75.5	1	96.3	101.2
2	115.9	114.0	2	93.1	97.5	1 3 0	145.9	147.3	1	148.3	149.6	2	96.8	98.5
4	155.4	140.7	3	26.6	25.0	2	91.5	99.8	2	169.2	167.6	3	102.2	100.6
6	78.6	76.6	4	74.0	75.2	3	111.0	103.8	3	150.1	140.8	4	74.7	73.5
8	75.5	75.3	5	21.7	22.1	4	68.2	78.3	4	55.8	61.0	5	71.1	71.2
1 0 5	75.4	80.8	6	67.4	68.5	5	103.1	115.9	5	103.0	101.5	6	72.3	69.7
3	76.5	77.2	0 1 9	36.1	39.3	6	58.2	62.8	6	108.1	107.7	0 5 6	47.9	49.4
5	62.6	58.6	1	102.8	109.8	7	54.2	57.2	7	97.2	96.2	1	94.2	96.4
7	54.8	53.2	2	44.7	47.7	8	44.2	44.4	8	33.7	38.3	2	77.9	79.3
0 0 6	107.3	107.3	3	102.3	105.7	3	102.8	105.8	0 4 3	59.0	57.8	3	85.5	84.4
2	196.1	206.9	4	29.7	31.6	0 3 1	283.8	295.1	1	68.2	71.7	4	44.0	42.2
4	153.3	152.5	5	79.4	82.6	1	19.5	20.1	2	46.8	41.4	5	81.3	78.6
6	144.8	140.6	0 1 10	57.1	57.5	2	98.0	93.2	3	53.7	52.9	6	55.8	54.5
1 0 7	177.6	189.1	1	44.2	45.9	3	18.0	17.5	4	44.0	44.6	0 5 7	98.3	97.4
3	103.5	111.2	2	43.5	45.5	4	208.1	215.5	5	61.1	61.1	1	73.5	73.8
5	154.3	150.5	3	42.7	45.8	5	19.3	15.1	6	27.2	22.8	2	29.3	29.0
7	103.3	105.4	1 2 0	44.8	44.4	6	69.4	67.8	7	26.1	26.7	3	73.4	72.1
0 0 8	116.5	122.9	2	258.9	287.3	7	11.3	12.6	8	23.5	24.8	4	85.5	84.4
2	80.0	84.8	3	27.7	32.3	8	119.3	115.6	0 4 4	73.7	74.2	5	56.1	54.1
4	103.8	104.3	4	161.9	182.3	9	11.6	9.3	1	68.9	69.2	0 5 8	60.5	58.7
6	61.0	60.5	5	29.2	32.3	0 3 2	167.9	178.2	2	58.6	60.5	1	24.0	21.9
1 0 9	99.3	103.1	6	160.3	178.0	1	28.7	24.0	3	81.7	77.5	2	35.1	38.3
3	95.3	92.9	7	17.2	18.2	2	106.4	107.6	4	63.9	58.6	3	16.3	15.3
5	83.6	85.0	8	99.3	101.4	3	12.7	14.8	5	46.0	40.1	0 5 9	39.2	41.4
0 0 10	58.6	57.5	9	16.7	18.6	4	141.1	135.6	6	43.4	40.4	1	82.1	82.8
2	88.9	87.2	0 2 1	178.7	177.9	5	30.5	26.5	7	60.7	59.1	1 6 0	55.8	58.6
1 1 0	105.1	82.2	1	67.8	56.6	6	68.7	70.9	0 4 5	155.4	161.2	2	78.6	76.4
3	29.7	11.0	2	264.8	282.7	7	14.2	12.9	1	31.1	31.3	3	32.1	34.9
5	39.8	40.1	3	37.2	30.9	8	76.0	76.6	2	155.4	160.2	4	160.0	165.2
4	22.4	20.3	4	134.8	141.0	0 3 3	281.5	293.6	3	34.2	26.1	5	29.7	29.9
6	63.7	71.1	5	49.0	51.8	1	46.0	47.8	4	139.1	133.7	6	62.0	58.9
8	4.1	1.6	6	152.9	162.5	2	223.1	224.5	5	26.1	25.1	7	13.2	12.6
7	15.0	11.0	7	20.0	17.2	3	56.0	53.5	6	116.9	110.0	0 6 1	132.5	142.2
8	18.5	6.6	8	83.6	82.3	4	250.7	227.1	7	16.7	14.4	1	93.1	94.5
9	42.9	46.0	9	31.1	33.7	5	29.2	24.6	0 4 6	35.6	36.7	2	96.8	101.6
0 1 1	94.1	40.5	0 2 2	253.6	264.5	6	148.0	149.5	1	97.6	102.9	3	78.7	81.8
1	59.7	47.8	1	135.4	132.3	7	38.5	39.0	2	76.8	77.2	4	118.5	117.4
2	136.9	137.1	2	150.1	135.4	8	131.4	127.4	3	97.5	96.4	5	71.8	74.9
3	64.2	66.7	3	148.0	137.7	0 3 4	94.1	98.7	4	32.1	30.1	6	68.9	71.7
4	27.7	20.6	4	203.6	192.7	1	153.7	157.4	5	80.7	80.4	7	49.7	50.7
5	18.7	19.2	5	19.2	75.3	2	22.7	123.6	6	59.0	53.5	0 6 2	104.1	106.3
6	70.7	77.4	6	93.6	87.0	3	143.8	139.0	0 4 7	100.4	104.4	1	66.9	69.1
7	50.2	51.7	7	94.2	94.6	4	86.8	80.2	1	22.9	22.0	2	52.1	50.1
8	7.7	11.0	8	105.4	105.1	5	128.2	117.4	2	81.7	82.9	3	72.1	70.4
9	6.2	3.3	9	30.5	35.1	6	83.4	80.5	3	18.5	16.4	4	92.3	85.5
0 1 2	243.0	250.9	0 2 3	71.8	69.3	7	88.1	86.6	4	89.4	87.3	5	49.0	48.1
1	33.9	10.6	1	67.4	60.2	8	50.6	48.8	5	23.8	21.4	6	37.9	37.0
2	386.5	375.0	2	58.1	57.0	0 3 5	76.3	80.2	6	62.6	61.3	7	48.7	50.4
3	18.2	15.3	3	50.6	39.7	1	36.4	39.2	0 4 8	69.7	68.9	0 6 3	56.8	59.3
4	196.1	196.7	4	58.2	52.5	2	101.2	103.1	1	130.4	132.6	1	126.2	130.7
5	14.3	11.9	5	64.9	56.5	3	40.5	37.6	2	44.0	46.9	2	13.2	7.8
6	214.2	221.5	6	35.3	33.9	4	70.2	66.0	3	131.2	130.0	3	112.3	108.3
7	10.6	13.4	7	21.7	21.0	5	30.6	27.1	4	60.8	57.6	4	49.2	48.3
8	110.9	115.4	8	31.6	30.6	6	72.6	69.1	0 4 9	38.1	38.1	5	113.1	108.4
9	7.5	9.6	0 2 4	83.9	84.4	7	28.9	25.8	1	48.2	48.1	6	5.3	3.0
0 1 3	183.9	192.2	0 3 1	63.5	63.1	1 3 6	95.9	97.2	2	25.2	22.6	6	67.5	63.8
1	107.2	115.4	2	152.7	155.7	1	140.7	146.6	3	45.8	44.5	0 6 4	108.5	108.3
2	130.1	122.5	3	79.7	73.5	2	28.0	29.5	1 5 0	101.2	106.9	1	30.8	31.3
3	101.5	99.1	4	73.1	68.1	3	118.9	117.2	6	61.3	62.5	2	130.3	132.5
4	151.1	140.1	5	35.3	32.8	4	82.5	79.1	3	77.1	81.9	3	24.0	22.5
5	79.4	79.6	6	99.5	99.5	5	133.3	120.4	4	130.4	143.7	4	97.6	89.8
6	83.3	76.9	7	57.1	56.3	6	24.3	22.4	5	83.9	90.1	5	30.6	32.6
7	55.5	58.3	8	43.9	41.8	7	68.2	68.4	6	43.7	43.8	6	96.3	94.4
8	75.8	77.5	0 2 5	107.0	109.4	0 3 7	39.5	45.1	7	42.9	44.3	0 6 5	51.1	50.8
9	40.8	43.8	1	67.0	70.3	1	20.0	18.3	8	78.1	82.3	1	25.1	24.9
0 1 4	232.6	255.0	2	138.0	144.9	2	67.0	64.9	0 5 1	62.3	73.7	2	91.2	90.3
1	79.2	89.6	3	53.5	54.6	3	19.5	18.8	1	88.5	84.1	3	14.5	14.5
2	264.8	290.5	4	94.7	90.0	4	35.1	37.2	2	94.2	91.2	4	46.5	42.7
3	65.5	64.6	5	58.6	57.2	5	13.7	11.9	3	88.1	89.4	5	29.0	26.1
4	209.0	201.3	6	102.2	96.1	6	48.4	45.9	4	53.7	59.6	6	62.9	62.2
5	68.3	70.8	7	31.9	30.4	0 3 8	36.3	39.3	5	47.3	50.5	0 6 6	47.9	45.7
6	187.1	186.6	8	65.7	35.9	1	146.0	146.0	1	46.5	63.7	1	61.7	64.7
7	34.2	35.8	0 2 6	208.4	215.2	2	69.9	68.7	7	65.7	65.0			

Tabelle 4 a. (Fortsetzung)

h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
0 6 8	13,2	11,7	2 7 2	149,1	139,1	1 7 5	135,4	133,8	3 8 1	90,9	87,6	4 8 4	75,4	71,7
1	65,5	66,9	3	35,8	34,2	2	50,2	50,0	4	43,2	43,8	0 8 5	29,7	29,0
2	14,0	12,2	4	72,1	72,7	3	134,3	129,2	5	68,9	70,1	1	12,7	12,4
1 7 0	16,4	16,6	5	21,4	19,4	4	25,5	25,9	0 8 2	84,7	82,9	2	32,7	31,4
2	143,8	153,1	6	103,6	95,3	0 7 6	39,3	39,5	1	15,6	16,3	0 8 6	85,0	82,9
3	20,9	20,2	0 7 3	25,8	27,0	1	25,1	25,5	2	62,0	62,2	1 9 0	32,4	34,1
4	50,5	51,6	1	65,7	64,9	2	41,3	39,4	3	26,8	20,7	2	20,0	21,1
5	10,4	8,8	2	46,8	47,8	3	22,1	20,1	4	74,1	69,2	3	26,4	26,1
6	102,2	104,3	3	56,8	53,8	0 7 7	32,6	33,5	5	11,3	11,4	1 9 1	71,0	72,7
0 7 1	48,6	55,4	4	23,0	23,0	1	69,4	67,5	0 8 3	92,0	90,2	2	63,2	61,9
1	96,3	95,6	5	59,2	55,5	1 8 0	17,1	19,1	1	105,4	106,8	3	66,8	64,8
2	94,2	91,0	0 7 4	106,0	108,3	2	85,5	89,4	2	58,7	59,6	0 9 2	76,3	76,2
3	93,0	91,7	1	30,1	28,5	3	16,1	16,6	3	95,9	93,8	1	18,8	19,3
4	43,9	46,7	2	79,1	73,9	4	79,2	76,1	4	82,3	75,7	2	71,5	74,9
5	71,2	69,3	3	31,6	30,1	5	16,7	15,8	0 8 4	86,8	86,2	3	15,3	15,1
6	66,2	63,6	4	93,9	91,5	0 8 1	50,2	53,1	1	34,3	33,4	0 9 3	53,2	53,1
0 7 2	77,5	85,3	5	21,6	21,3	1	90,2	91,7	2	38,7	35,7	1	29,4	28,4
1	30,6	30,7	0 7 5	29,2	30,7	2	16,9	27,4	3	36,6	35,7	2	41,9	43,1

Als Atomfaktoren wurden die Werte für neutrale Pb-Atome von THOMAS, UMEDA und KING, für neutrale As-, Sb-Atome von FREEMAN und WATSON und für neutrale S-Atome von DAWSON aus den *International tables for x-ray crystallography*, Band III, verwendet.

Die Verfeinerung wurde mit den Block-Matrix-Programmen von D. VAN DER HELM, Philadelphia, für die IBM 1620- und von P. ENGEL Bern, für die Bull Gamma 30S-Rechenmaschine der Universität Bern ausgeführt. B. RIBÁR schrieb das Programm zur Mittelung äquivalenter Reflexe für die IBM 1620. Die in den Tabellen 6 a und b, 7 a und b und den folgenden angegebenen Standardabweichungen der Bindungslängen wurden nach folgender Formel berechnet:

$$\sigma(l) = \left\{ \left( \frac{x_j - x_i}{l} \right)^2 [\sigma^2(x_j) + \sigma^2(x_i)] + \left( \frac{y_j - y_i}{l} \right)^2 [\sigma^2(y_j) + \sigma^2(y_i)] + \left( \frac{z_j - z_i}{l} \right)^2 [\sigma^2(z_j) + \sigma^2(z_i)] \right\}^{1/2},$$

diejenigen der Bindungswinkel mittels

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{l_1 l_2 \sin \theta} \{ (A_1 + A_2)^2 \sigma^2(x_i) + A_2^2 \sigma^2(x_j) + A_1^2 \sigma^2(x_k) + (B_1 + B_2)^2 \sigma^2(y_i) + B_2^2 \sigma^2(y_j) + A_1^2 \sigma^2(y_k) + (C_1 + C_2)^2 \sigma^2(z_i) + C_2^2 \sigma^2(z_j) + C_1^2 \sigma^2(z_k) \}^{1/2}$$

mit

$$\begin{aligned} A_1 &= (x_j - x_i) - \frac{l_1}{l_2} \cos \theta (x_k - x_i) \\ A_2 &= (x_k - x_i) - \frac{l_2}{l_1} \cos \theta (x_j - x_i) \\ B_1 &= (y_j - y_i) - \frac{l_1}{l_2} \cos \theta (y_k - y_i) \end{aligned} \quad \text{usw.}$$

Die Atomparameter und Temperaturfaktoren sind für Bournonit in Tab. 3 a, für Seligmannit in Tab. 3 b zusammengestellt. Die |F<sub>o</sub>|- und

Tabelle 4b. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden von Seligmannit

h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
2 0 0	229.8	245.2	9 2 1	46.2	45.5	6 5 2	62.4	63.0	8 0 4	70.5	68.9	7 4 5	29.8	29.6
4	404.5	455.1	0 3 1	279.2	279.5	1	57.9	56.8	0 1 4	190.9	191.2	0 5 5	61.9	58.0
6	166.5	171.3	1	36.1	34.6	0 6 2	91.9	88.6	1	87.9	88.7	1	78.4	76.7
8	214.6	216.6	2	92.0	89.2	1	62.4	62.2	2	213.7	223.4	2	102.8	107.8
0 1 0	44.0	33.0	3	15.9	17.3	2	36.8	34.8	3	69.6	70.4	3	74.2	73.8
1	117.2	111.4	4	191.8	198.6	3	92.3	92.0	4	147.9	150.2	4	51.2	50.0
2	14.7	10.6	5	36.8	34.6	4	69.0	68.6	5	68.3	68.8	5	56.7	56.5
3	49.0	51.9	6	59.8	62.4	5	62.8	60.9	6	134.0	136.4	6	68.3	68.4
4	19.9	20.5	7	7.5	8.3	6	28.4	25.7	7	42.5	41.0	6 5	22.7	22.7
5	93.1	94.9	8	99.5	99.2	7	66.0	66.7	8	90.1	89.4	7	52.9	52.5
6	19.6	2.8	0 4 1	155.1	147.7	0 7 2	84.7	81.4	0 2 4	78.2	75.8	2	91.1	89.9
7	17.0	15.1	1	33.6	31.1	1	67.1	67.3	1	83.7	84.1	3	33.5	33.9
8	14.0	9.8	2	242.4	254.0	2	137.2	137.3	2	144.5	145.9	4	20.9	19.2
9	59.1	57.4	3	22.9	25.8	3	72.2	72.8	3	94.9	97.1	5	50.5	50.2
2 0 0	198.1	193.6	4	120.7	122.5	4	71.0	69.6	4	58.4	60.2	6 5	66.5	66.9
1	24.1	20.9	5	27.6	26.8	5	42.8	43.0	5	43.0	43.5	1	130.1	130.5
2	229.8	236.4	6	148.0	152.1	6	89.7	89.9	6	91.6	91.4	2	55.9	57.2
3	18.5	14.9	7	19.9	18.8	8 2	61.3	61.1	7	70.8	69.6	3	129.5	129.5
4	135.5	140.4	8	79.7	79.1	1	47.2	45.8	8	37.8	35.7	4	54.9	56.1
5	17.2	15.0	0 5 1	64.6	64.6	0 3 4	73.2	74.0	0 3 4	73.2	74.0	0 8 5	12.5	7.1
6	146.0	146.0	1	90.8	92.6	3	36.5	35.9	1	164.1	160.9	1	15.2	10.1
7	11.3	10.0	2	87.9	84.3	4	49.0	49.1	2	99.1	98.3	2	18.7	17.8
8	72.8	73.6	3	101.1	103.4	5	42.2	42.0	3	138.0	140.1	3	15.5	14.6
9	10.7	10.4	4	48.4	48.9	0 9 2	73.3	74.8	4	56.4	57.1	2 0 6	146.4	154.9
0 3 0	105.2	102.7	5	51.7	51.1	1	62.4	64.2	5	117.9	117.8	4	95.8	100.4
1	190.6	193.3	6	77.9	77.2	2	69.2	67.8	6	64.6	63.6	5	132.3	135.7
2	88.9	89.4	7	75.5	74.9	3	56.4	58.5	7	85.6	84.6	0 1 6	62.3	60.7
3	158.0	142.4	8	25.9	25.2	1 0 3	185.1	183.9	8	35.1	34.7	1	64.8	65.5
4	70.1	73.1	0 6 1	119.4	118.3	3	121.6	124.2	0 4 4	67.1	61.1	2	39.7	39.0
5	144.4	149.2	1	71.7	69.3	5	147.2	150.1	1	103.3	102.9	3	60.6	61.9
6	59.3	60.0	2	93.9	93.3	6	58.0	58.0	2	52.4	51.0	4	48.7	48.6
7	71.3	72.5	3	57.8	58.2	0 1 3	175.2	168.5	3	110.5	113.7	5	47.0	47.7
8	58.1	58.7	4	95.1	96.8	1	115.2	112.1	4	50.4	48.5	6	31.4	30.2
0 4 0	87.6	78.9	5	54.2	54.6	2	103.2	102.3	5	60.4	60.7	7	43.5	41.5
1	45.0	41.2	6	67.0	66.7	3	93.1	93.0	6	29.8	29.3	0 2 6	182.2	183.6
2	25.2	27.8	7	33.5	34.0	4	119.2	119.7	7	142.2	142.3	1	78.4	77.7
3	34.0	33.6	7 2 1	37.3	37.3	5	78.0	77.8	0 5 4	43.3	43.9	2	89.8	89.8
4	61.9	60.0	1	98.8	97.5	6	66.0	65.6	1	137.0	133.8	3	67.0	66.4
5	35.6	33.3	2	92.9	92.8	7	52.9	52.3	2	76.3	75.3	4	142.4	145.1
6	19.7	20.3	3	96.1	95.6	8	62.8	60.6	3	107.0	107.1	5	60.1	59.9
7	21.7	20.7	4	46.5	45.5	0 2 3	79.7	75.4	4	38.0	32.5	6	62.8	62.2
8	34.0	33.6	5	68.3	68.3	1	106.5	106.2	5	111.9	111.9	7	40.9	39.7
0 5 0	176.4	167.5	6	99.6	99.5	2	44.2	43.4	6	45.4	44.1	0 3 6	92.8	90.8
1	144.2	140.7	0 8 1	70.3	67.8	3	77.7	78.9	7	62.3	62.8	1	161.1	162.8
2	44.0	43.9	1	89.9	89.3	4	53.9	54.4	0 6 4	104.3	100.2	2	24.9	23.6
3	101.5	104.3	2	33.3	31.7	5	84.2	88.4	1	46.0	45.7	3	125.4	126.9
4	126.3	127.1	3	86.4	86.1	6	23.4	23.7	2	125.3	124.2	4	69.6	70.4
5	119.1	119.8	4	45.2	44.2	7	31.5	31.7	3	30.2	30.2	5	138.7	135.7
6	34.5	34.9	5	68.1	68.7	8	27.3	27.2	4	84.6	83.2	6	21.9	20.5
7	56.6	55.5	0 9 1	66.0	67.5	0 3 3	258.3	251.3	5	44.5	44.6	7	74.8	72.9
8	64.3	65.1	1	77.7	76.9	1	56.9	55.2	6	85.6	85.7	0 4 6	48.7	45.6
0 6 0	209.0	202.1	2	58.8	60.2	2	202.5	208.5	0 7 4	99.1	98.7	1	93.4	91.6
1	113.9	109.8	3	58.4	59.7	3	62.1	61.5	2	61.5	61.5	2	45.2	43.1
2	73.3	72.5	2 0 2	192.9	195.7	4	179.0	188.1	2	60.8	59.8	3	88.6	88.8
3	70.8	70.2	4	117.7	113.5	5	34.6	35.5	3	63.3	66.6	4	36.5	35.8
4	158.6	159.4	6	116.7	113.2	6	134.6	136.0	4	83.4	81.9	5	67.8	67.1
5	106.5	105.8	8	60.8	56.2	7	42.8	43.3	5	42.5	42.8	6	27.3	27.0
6	60.1	58.4	0 1 2	208.4	205.2	8	96.1	97.6	0 8 4	81.9	81.2	0 5 6	57.9	56.5
7	31.9	32.4	1	64.2	64.2	0 4 3	34.0	34.0	3	50.3	50.3	1	110.4	109.0
0 7 0	41.2	37.2	2	303.2	324.1	1	64.6	62.5	2	35.8	35.5	2	78.0	79.0
1	13.0	13.1	3	27.4	17.8	2	41.2	41.1	3	50.2	50.3	3	95.4	95.9
2	132.6	128.6	4	159.6	164.2	3	42.7	42.1	4	65.0	65.2	4	45.7	46.1
3	19.4	18.1	5	25.8	25.4	4	23.9	20.4	0 9 4	44.2	45.5	5	87.9	86.6
4	35.6	34.4	6	174.5	181.1	5	55.2	55.6	1	44.3	46.1	1	38.3	37.5
5	12.7	6.1	7	113.7	13.4	6	21.9	20.5	1 0 5	52.9	52.7	1 0 6	40.3	39.8
6	81.7	82.0	8	101.6	100.9	7	21.2	20.2	3	46.2	45.7	2	57.6	57.5
0 8 0	93.9	91.9	9	17.5	15.3	8	9.5	7.9	5	49.9	49.5	3	46.4	45.8
1	72.2	72.3	0 2 2	234.5	232.6	0 5 3	196.1	189.9	7	37.8	37.9	4	30.3	30.2
2	91.1	89.1	1	156.1	158.7	1	38.8	39.2	0 1 5	100.8	98.1	5	27.9	27.0
3	58.9	60.2	2	94.6	93.6	2	193.6	126.7	1	182.2	192.7	0 7 6	49.0	50.0
4	77.4	75.5	3	161.6	165.9	3	29.1	30.0	2	74.8	75.1	1	40.2	39.5
5	58.4	60.0	4	161.5	164.3	4	146.5	151.2	3	176.5	185.7	2	54.4	53.7
0 9 0	26.8	24.9	5	86.6	87.6	5	32.1	32.7	4	72.2	71.6	3	29.3	30.0
1	30.4	29.4	6	63.8	63.1	6	91.3	92.2	5	125.1	129.1	0 8 6	78.2	80.0
2	6.8	6.8	7	109.8	109.8	7	35.5	35.5	6	44.8	45.7	1 0 7	174.9	174.9
3	22.7	22.1	8	85.9	85.2	0 6 3	80.0	77.8	7	122.2	122.5	5	152.7	157.2
1 0 1	141.5	140.4	0 3 2	148.2	141.2	1	158.2	137.0	8	35.3	34.3	5	147.2	147.2
2	101.8	108.0	1	53.2	46.9	2	5.5	5.1	0 2 5	101.1	101.3	0 1 7	104.7	103.2
3	90.1	93.5	2	86.4	86.9	3	107.8	109.5	1	46.7	44.3	1	49.7	51.3
4	59.3	58.6	3	60.4	57.6	4	61.2	61.2	2	128.3	133.1	2	35.7	34.2
5	31.6	31.1	4	104.5	106.4	5	113.4	114.1	3	34.3	32.5	3	34.7	35.7
0 1 1	64.6	48.8	5	52.4	50.5	6	11.5	9.7	4	80.9	85.0	4	83.9	83.3
1	99.3	95.1	6	55.6	55.8	0 7 3	40.0	40.0	5	38.1	37.7	5	43.5	41.7
2	134.5	132.1	7	11.8	3.6	1	37.0	35.8	6	84.6	85.0	6	29.8	28.1
3	112.9	117.8	8	59.3	59.4	2	55.1	53.5	7	20.6	20.2	0 2 7	59.8	58.4
4	27.4	25.8	0 4 2	78.5	75.2	3	27.8	25.0	0 3 5	28.4	27.1	1	119.7	116.6
5	42.8	45.8	1	168.8	169.7	4	34.6	34.4	1	50.9	50.5	2	67.8	70.9
6	71.3	69.4	2	163.3	166.3	5	34.8	34.7	2	43.3	41.0	3	108.8	108.5
7	81.0	81.8	3	155.9	164.9	6	39.3	39.2	3	49.5	50.6	4	45.7	45.7
8	16.5	13.5	4	58.3	60.1	0 8 3	99.1	98.6	4	35.0	19.5	5	92.1	91.2
9	202.6	18.9	5	106.5	110.0	1	102.6	103.0	5	31.9	35.7	6	42.8	42.1
0 2 1	144.7	141.2	6	97.6	100.0	2	60.9	63.2	6	29.9	27.9	0 3 7	53.7	51.6
1	8													



Tabelle 4b. (Fortsetzung)

h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
2 4 7	43.7	43.0	1 7 7	60.8	60.7	5 2 8	90.3	89.2	3 5 8	7.8	5.4	0 3 9	75.2	75.1
3	9.3	9.8	2 0 8	28.9	30.7	0 3 8	21.2	20.1	0 6 8	24.1	23.1	1	38.5	38.7
4	55.2	52.4	4	40.8	41.5	1	29.8	29.3	1	62.9	64.4	2	66.6	66.2
5	20.7	18.6	6	19.4	18.6	2	57.3	56.3	1 0 9	103.7	110.7	3	40.2	40.2
0 5 7	129.8	126.8	0 1 8	90.8	94.7	3	8.3	5.2	3	109.9	110.7	0 4 9	79.5	77.2
1	81.7	79.7	1	25.6	26.9	4	18.9	18.2	0 1 9	40.8	41.1	1	46.7	45.7
2	50.4	48.7	2	95.8	99.9	5	37.1	37.4	1	83.7	86.3	2	64.8	62.3
3	81.0	79.5	3	23.4	22.6	0 4 8	73.0	71.8	2	45.0	45.4	2 0 10	111.0	112.2
4	106.0	105.0	4	79.0	80.0	1	125.6	126.0	3	85.4	85.9	1 1 10	31.6	31.9
5	37.2	36.3	5	23.3	22.4	2	34.1	34.3	4	31.3	30.4	2	36.1	37.2
0 6 7	69.5	68.3	0 2 8	42.0	41.4	3	123.1	123.1	0 2 9	58.9	57.8	0 2 10	61.3	60.6
1	81.0	79.0	1	109.7	112.6	4	59.6	59.2	1	68.8	68.7	1	32.3	32.3
2	33.5	32.8	2	66.5	65.9	0 5 8	54.4	54.5	2	59.6	59.2			
3	72.3	70.5	3	99.0	100.2	1	7.0	5.7	3	64.5	63.8			
0 7 7	25.1	25.7	4	33.8	32.0	2	50.5	50.3	4	50.4	48.8			

|F<sub>c</sub>|-Werte, die mit diesen Parametern berechnet wurden, sind für Bournonit in Tab. 4a, für Seligmannit in Tab. 4b zusammengefaßt. In Tab. 5a bzw. 5b sind die Hauptachsen der Vibrationsellipsoide für Bournonit bzw. Seligmannit angegeben.

### Beschreibung der Strukturen

Die Strukturen von Bournonit und Seligmannit sind isotyp. Geringe Parameterunterschiede sind durch die kürzeren (As—S)-Abstände im Seligmannit verglichen mit den (Sb—S)-Abständen im Bournonit bedingt. Die Atomabstände und Bindungswinkel sind in den Tab. 6a bzw. 6b und 7a bzw. 7b zusammengestellt. Die Struktur von Seligmannit, parallel *c* bzw. *b* projiziert, ist in Fig. 1 dargestellt.

Pb(1), in spezieller Lage mit der Eigensymmetrie *C*<sub>s</sub>—*m*, besitzt in beiden Sulfosalzen 8er-Koordination. Man kann dieses Koordinationspolyeder als trigonales Prisma //*c*, gebildet von S(3)—S(3)', S(4)''—S(4)''', S(3)''—S(3)''', darstellen. Das Pb-Atom ist deutlich außerhalb des Zentrums des Prismas gelegen. Ungefähr senkrecht auf der Prismenfläche S(3)—S(3)'—S(3)''—S(3)''' steht die Bindung Pb(1)—S(2)' und desgleichen auf der Prismenfläche S(4)''—S(4)'''—S(3)''—S(3)''' die Bindung Pb(1)—S(1) (Fig. 2a). Eine ähnliche 8er-Koordination haben die Pb-Atome in Hatchit (MARUMO und NOWACKI, 1967) und Wallisit (TAKÉUCHI, OHMASA und NOWACKI, 1968).

Pb(2), in spezieller Lage, Eigensymmetrie *C*<sub>s</sub>—*m*, hat in beiden Sulfosalzen 7er-Koordination. Dieses Koordinationspolyeder ist ebenfalls ein trigonales Prisma //*c*. Die Prismenflächen werden von S(4)''—S(4)''', S(3)''—S(3)'''' und S(4)—S(4)' gebildet. Pb(2) befindet sich deutlich außerhalb des Zentrums des Prismas. Ungefähr senkrecht auf der Prismenfläche S(4)''—S(4)''', S(4)—S(4)' steht die Pb(2)—S(2)-Bindung (Fig. 2b). Eine ähnliche 7er-Koordination haben die Pb-Atome in Rathit-I (MARUMO und NOWACKI, 1965), Baumhauerit

Tabelle 5a. Achsenlänge und Richtungscosinus (bezogen auf die Achsen  $a, b, c$ ) der Vibrationsellipsoide in Bournonit

	$B_{\text{isotrop}}$	Achse	$B$	$\sqrt{u_r^2}$	$\cos\alpha_1$	$\cos\alpha_2$	$\cos\alpha_3$
Pb(1)	1,58 Å <sup>2</sup>	1	1,69 Å <sup>2</sup>	0,146 Å	0,587	0,809	0,000
		2	1,62	0,143	-0,809	0,587	0,000
		3	1,44	0,135	0,000	0,000	1,000
Pb(2)	1,53	1	1,78	0,150	0,988	0,148	0,000
		2	1,46	0,136	-0,148	0,988	0,000
		3	1,34	0,130	0,000	0,000	1,000
Sb(1)	1,38	1	1,80	0,151	0,986	-0,161	0,000
		2	1,02	0,114	0,161	0,986	0,000
		3	1,33	0,130	0,000	0,000	1,000
Sb(2)	1,76	1	1,95	0,157	0,977	0,208	0,000
		2	1,84	0,152	-0,208	0,977	0,000
		3	1,51	0,138	0,000	0,000	1,000
Cu	1,91	1	2,28	0,170	0,713	0,603	-0,356
		2	2,07	0,162	-0,686	0,704	-0,179
		3	1,37	0,132	0,142	0,373	0,916
S(1)	1,51	1	2,09	0,163	0,972	0,231	0,000
		2	1,06	0,115	-0,231	0,972	0,000
		3	1,38	0,132	0,000	0,000	1,000
S(2)	1,30	1	1,59	0,142	0,996	0,085	0,000
		2	1,01	0,113	-0,085	0,996	0,000
		3	1,29	0,128	0,000	0,000	1,000
S(3)	1,46	1	1,26	0,126	0,959	-0,260	-0,102
		2	2,09	0,162	0,280	0,878	0,386
		3	1,03	0,114	-0,010	-0,399	0,916
S(4)	1,66	1	1,74	0,148	0,510	0,845	0,156
		2	1,96	0,157	-0,857	0,513	0,019
		3	1,27	0,126	-0,063	-0,143	0,987

(ENGEL und NOWACKI, 1969), Gratonit (RIBÁR und NOWACKI, 1969), Meneghinit (EULER und HELLNER, 1960) und Jamesonit (NIZEKI und BUEGER, 1957).

Die As- bzw. Sb-Atome, in spezieller Lage mit der Eigensymmetrie  $C_s-m$ , weisen die übliche trigonal-pyramidale Koordination auf

Tabelle 5b. Achsenlänge und Richtungscosinus (bezogen auf die Achsen  $a, b, c$ ) der Vibrationsellipsoide in Seligmannit

	$B_{\text{isotrop}}$	Achse	$B$	$\sqrt{u_r^2}$	$\cos\alpha_1$	$\cos\alpha_2$	$\cos\alpha_3$
Pb(1)	1,38 Å <sup>2</sup>	1	1,05 Å <sup>2</sup>	0,115 Å	0,992	0,126	0,000
		2	1,49	0,137	-0,126	0,992	0,000
		3	1,59	0,142	0,000	0,000	1,000
Pb(2)	1,30	1	1,20	0,123	0,978	-0,204	0,000
		2	1,44	0,135	0,204	0,978	0,000
		3	1,26	0,126	0,000	0,000	1,000
As(1)	1,05	1	0,81	0,101	0,837	0,547	0,000
		2	1,16	0,121	-0,547	0,837	0,000
		3	1,18	0,122	0,000	0,000	1,000
As(2)	1,10	1	0,83	0,102	0,984	0,175	0,000
		2	1,32	0,129	-0,175	0,984	0,000
		3	1,15	0,121	0,000	0,000	1,000
Cu	1,82	1	2,17	0,165	0,491	0,655	-0,573
		2	1,77	0,149	-0,842	0,524	-0,122
		3	1,52	0,138	0,220	0,543	0,809
S(1)	1,31	1	1,28	0,127	0,999	0,032	0,000
		2	1,37	0,132	-0,032	0,999	0,000
		3	1,27	0,127	0,000	0,000	1,000
S(2)	1,13	1	0,89	0,106	0,912	0,409	0,000
		2	1,19	0,122	-0,409	0,912	0,000
		3	1,30	0,128	0,000	0,000	1,000
S(3)	1,41	1	1,43	0,134	0,167	0,217	-0,961
		2	1,03	0,114	-0,798	0,601	-0,003
		3	1,76	0,149	0,577	0,768	0,274
S(4)	1,38	1	1,44	0,135	0,534	0,701	-0,470
		2	1,56	0,140	-0,675	0,689	0,261
		3	1,13	0,119	0,508	0,178	0,842

(Fig. 2c). Die AsS<sub>3</sub>- bzw. SbS<sub>3</sub>-Pyramiden sind voneinander getrennt, wie dies bei einem Verhältnis von S:As bzw. Sb =  $\varphi = 3$  bei der Zugehörigkeit zur Gruppe II.a<sub>1</sub> entsprechend der Klassifikation der Sulfosalze von NOWACKI (1968/69) sein muß. Der mittlere (As—S)-Abstand von 2,296 bzw. 2,271 Å ist in guter Übereinstimmung mit

Tabelle 6a. Zwischenatomare Abstände in Bournonit

Pb(1)		Pb(2)	
S(3)''	2,825 ± 0,005 Å	S(2)	2,823 ± 0,007 Å
S(3)'''	2,825 ± 0,005	S(4)''	2,866 ± 0,005
S(1)	2,851 ± 0,008	S(4)'''	2,866 ± 0,005
S(2)'	3,048 ± 0,007	S(4)	3,205 ± 0,005
S(4)''	3,466 ± 0,005	S(4)'	3,205 ± 0,005
S(4)'''	3,466 ± 0,005	S(3)''	3,330 ± 0,005
S(3)	3,584 ± 0,005	S(3)'''	3,330 ± 0,005
S(3)'	3,584 ± 0,005		
Sb(1)		Sb(2)	
S(3)''	2,492 ± 0,005	S(4)''	2,390 ± 0,006
S(3)'''	2,492 ± 0,005	S(4)'''	2,390 ± 0,006
S(2)	2,523 ± 0,007	S(1)	2,448 ± 0,008
Cu			
S(1)	2,292 ± 0,006		
S(3)	2,335 ± 0,007		
S(2)	2,339 ± 0,005		
S(4)	2,405 ± 0,006		
S(1)		S(2)	
Cu	2,292 ± 0,006	Cu	2,339 ± 0,005
Cu'	2,292 ± 0,006	Cu'	2,339 ± 0,005
Sb(2)	2,448 ± 0,008	Sb(1)	2,523 ± 0,007
Pb(1)	2,851 ± 0,008	Pb(2)	2,823 ± 0,007
		Pb(1)'	3,048 ± 0,007
S(3)		S(4)	
Cu	2,335 ± 0,007	Sb(2)'	2,390 ± 0,006
Sb(1)'	2,492 ± 0,005	Cu	2,405 ± 0,006
Pb(1)'	2,825 ± 0,005	Pb(2)'	2,866 ± 0,005
Pb(2)'	3,330 ± 0,005	Pb(2)	3,205 ± 0,005
Pb(1)	3,584 ± 0,005	Pb(1)'	3,466 ± 0,005

demjenigen bei kovalenter Bindung [nach PAULING (1964) 1,21 + 1,04 = 2,25 Å]; desgleichen der mittlere (Sb—S)-Abstand von 2,502 bzw. 2,409 (1,41 + 1,04 = 2,45 Å). Die Cu-Atome, in allgemeiner Lage, sind leicht-deformiert tetraedrisch von vier S-Atomen umgeben (Fig. 3d). Die Cu-Tetraeder sind über Ecken miteinander in Richtung der *c*-Achse verknüpft. Der mittlere (Cu—S)-Abstand von 2,342 bzw. 2,330 Å stimmt gut mit demjenigen bei kovalenter Bindung (1,35 +

Tabelle 6b. *Zwischenatomare Abstände in Seligmannit*

Pb(1)		Pb(2)	
S(1)	2,791 ± 0,004	S(2)	2,816 ± 0,003
S(3)''	2,831 ± 0,003	S(4)''	2,873 ± 0,003
S(3)'''	2,831 ± 0,003	S(4)'''	2,873 ± 0,003
S(2)'	3,036 ± 0,003	S(4)	3,142 ± 0,003
S(4)''	3,391 ± 0,002	S(4)'	3,142 ± 0,003
S(4)'''	3,391 ± 0,002	S(3)''	3,299 ± 0,003
S(3)	3,584 ± 0,003	S(3)'''	3,299 ± 0,003
S(3)'	3,584 ± 0,003		
As(1)		As(2)	
S(3)''	2,294 ± 0,003	S(1)	2,263 ± 0,004
S(3)'''	2,294 ± 0,003	S(4)''	2,275 ± 0,003
S(2)	2,301 ± 0,004	S(4)'''	2,275 ± 0,003
Cu			
S(1)	2,261 ± 0,003		
S(3)	2,334 ± 0,003		
S(2)	2,341 ± 0,002		
S(4)	2,383 ± 0,003		
S(1)		S(2)	
Cu	2,261 ± 0,003	As(1)	2,301 ± 0,004
Cu'	2,261 ± 0,003	Cu	2,341 ± 0,002
As(2)	2,263 ± 0,004	Cu'	2,341 ± 0,002
Pb(1)	2,791 ± 0,004	Pb(2)	2,816 ± 0,003
		Pb(1)'	3,036 ± 0,003
S(3)		S(4)	
As(1)'	2,294 ± 0,003	As(2)'	2,275 ± 0,003
Cu	2,334 ± 0,003	Cu	2,383 ± 0,003
Pb(1)'	2,831 ± 0,003	Pb(2)'	2,873 ± 0,003
Pb(2)'	3,299 ± 0,003	Pb(2)	3,142 ± 0,003
Pb(1)	3,584 ± 0,003	Pb(1)'	3,391 ± 0,002

1,04 = 2,39 Å) überein. Der mittlere Tetraederwinkel berechnet sich zu 109,44° bzw. 109,40° (theoretisch 109,47°).

Die Koordinationspolyeder um die vier S-Atome sind in Fig. 3e-h dargestellt. Das S(1)-Atom ist deformiert tetraedrisch von Cu, Cu', Sb(2) bzw. As(2) und Pb(1) umgeben. Der mittlere Tetraeder-Winkel ist 107,33° bzw. 108,01°. S(2) ist deformiert trigonal-bipyramidal von fünf Metallatomen umgeben. Cu, As bzw. Sb, Cu' bilden die Basis,

Tabelle 7a. Bindungswinkel in Bournonit

Pb(1)			Pb(2)		
S(3)''	-Pb(1)-S(3)'''	92,74 ± 0,19°	S(2)	-Pb(2)-S(4)''	83,21 ± 0,15°
	-S(1)	81,07 ± 0,14		-S(4)'''	83,21 ± 0,15
	-S(2)'	80,73 ± 0,17		-S(4)	74,39 ± 0,12
	-S(4)''	94,30 ± 0,16		-S(4)'	74,39 ± 0,12
	-S(4)'''	146,00 ± 0,33		-S(3)''	144,03 ± 0,36
	-S(3)	93,01 ± 0,15		-S(3)'''	144,03 ± 0,26
	-S(3)'	143,16 ± 0,22	S(4)''	-Pb(2)-S(4)'''	93,67 ± 0,19
S(3)'''	-Pb(1)-S(1)	81,07 ± 0,19	S(4)''	-Pb(2)-S(3)'''	128,97 ± 0,12
S(3)'''	-Pb(1)-S(3)'	93,01 ± 0,15	S(4)'''	-Pb(2)-S(4)	154,88 ± 0,55
S(1)	-Pb(1)-S(2)'	153,51 ± 0,43	S(4)	-Pb(2)-S(4)'	68,55 ± 0,17
S(2)'	-Pb(1)-S(4)''	133,23 ± 0,09	S(4)'	-Pb(2)-S(3)''	112,48 ± 0,13
S(4)''	-Pb(1)-S(4)'''	62,77 ± 0,16	S(3)''	-Pb(2)-S(3)'''	67,52 ± 0,16
S(4)'''	-Pb(1)-S(3)	100,84 ± 0,12			
S(3)	-Pb(1)-S(3)'	62,19 ± 0,15			
Sb(1)			Sb(2)		
S(3)''	-Sb(1)-S(3)'''	95,91 ± 0,22	S(4)''	-Sb(2)-S(4)'''	98,09 ± 0,24
S(3)''	-Sb(1)-S(2)	90,54 ± 0,18	S(4)''	-Sb(2)-S(1)	93,97 ± 0,20
S(3)'''	-Sb(1)-S(2)	90,54 ± 0,18	S(4)'''	-Sb(2)-S(1)	93,97 ± 0,21
Cu					
S(1)	-Cu	-S(3)	110,12 ± 0,27		
		-S(2)	114,60 ± 0,36		
		-S(4)	107,83 ± 0,22		
S(3)	-Cu	-S(2)	109,10 ± 0,27		
		-S(4)	114,17 ± 0,10		
S(2)	-Cu	-S(4)	100,84 ± 0,28		
S(1)			S(2)		
Cu	-S(1)-Cu'	111,98 ± 0,22°	Cu	-S(2)-Cu'	117,13 ± 0,23°
	-Sb(2)	97,85 ± 0,25		-Sb(1)	120,35 ± 0,30
	-Pb(1)	122,68 ± 0,20		-Pb(2)	91,54 ± 0,18
Cu'	-S(1)-Sb(2)	97,85 ± 0,21		-Pb(1)'	80,71 ± 0,19
	-Pb(1)	122,68 ± 0,27	Cu'	-S(2)-Sb(1)	120,35 ± 0,20
Sb(2)	-S(1)-Pb(1)	90,96 ± 0,01		-Pb(2)	91,54 ± 0,19
				-Pb(1)'	80,71 ± 0,16
			Sb(1)	-S(2)-Pb(2)	101,32 ± 0,04
				-Pb(1)'	93,72 ± 0,01

Tabelle 7a. (Fortsetzung)

S(3)			S(4)		
Cu	-S(3)-Sb(1)'	94,82 ± 0,22	Sb(2)'-S(4)-Cu		87,57 ± 0,20
	-Pb(1)'	85,76 ± 0,21	-Pb(2)'		96,18 ± 0,06
	-Pb(2)'	66,50 ± 0,19	-Pb(2)		94,31 ± 0,27
Sb(1)'	-S(3)-Pb(1)'	94,79 ± 0,05	-Pb(1)'		78,25 ± 0,22
	-Pb(2)'	95,56 ± 0,25	Cu	-S(4)-Pb(2)'	74,61 ± 0,19
	-Pb(1)	82,27 ± 0,21	-Pb(2)		81,56 ± 0,17
Pb(1)'	-S(3)-Pb(1)	136,48 ± 0,10	Pb(2)'	-S(4)-Pb(1)'	131,22 ± 0,08
Pb(2)'	-S(3)-Pb(1)	71,80 ± 0,19	Pb(2)	-S(4)-Pb(1)'	74,84 ± 0,18

Tabelle 7b. Bindungswinkel in Seligmannit

Pb(1)			Pb(2)		
S(1)	-Pb(1)-S(3)''	82,65 ± 0,08 °	S(2)	-Pb(2)-S(4)''	83,47 ± 0,07 °
	-S(3)'''	82,65 ± 0,10	-S(4)'''		83,47 ± 0,08
	-S(2)'	156,17 ± 0,24	-S(4)		75,71 ± 0,05
	-S(4)''	65,91 ± 0,03	-S(4)'		75,71 ± 0,07
	-S(4)'''	65,91 ± 0,10	-S(3)''		146,79 ± 0,21
	-S(3)	136,97 ± 0,18	-S(3)'''		146,79 ± 0,14
	-S(3)'	136,97 ± 0,05	S(4)''-Pb(2)-S(4)'''		94,01 ± 0,10
S(3)''	-Pb(1)-S(3)'''	93,73 ± 0,10	S(4)''-Pb(2)-S(3)'''		125,01 ± 0,06
S(3)'''	-Pb(1)-S(3)'	140,34 ± 0,11	S(4)'''-Pb(2)-S(4)		155,45 ± 0,31
S(3)''''	-Pb(1)-S(2)'	81,11 ± 0,06	S(4)	-Pb(2)-S(4)'	66,18 ± 0,10
S(2)'	-Pb(1)-S(4)''	132,86 ± 0,04	S(4)'	-Pb(2)-S(3)''	112,85 ± 0,07
S(4)''	-Pb(1)-S(4)'''	60,76 ± 0,09	S(3)''	-Pb(2)-S(3)'''	64,10 ± 0,09
S(4)'''	-Pb(1)-S(3)	100,56 ± 0,06			
S(3)	-Pb(1)-S(3)'	58,48 ± 0,09			
As(1)			As(2)		
S(3)''	-As(1)-S(3)'''	99,47 ± 0,13	S(1)	-As(2)-S(4)''	97,09 ± 0,12
S(3)'''	-As(1)-S(2)	96,16 ± 0,10	S(1)	-As(2)-S(4)'''	97,09 ± 0,13
S(3)''''	-As(1)-S(2)	96,16 ± 0,12	S(4)''	-As(2)-S(4)'''	97,89 ± 0,14
Cu					
S(1)	-Cu	-S(3)	112,21 ± 0,16		
		-S(2)	112,39 ± 0,18		
		-S(4)	108,51 ± 0,12		
S(3)	-Cu	-S(2)	109,49 ± 0,15		
		-S(4)	111,99 ± 0,05		
S(2)	-Cu	-S(4)	101,79 ± 0,15		

Tabelle 7b. (Fortsetzung)

S(1)			S(2)		
Cu	-S(1)-Cu'	108,94 ± 0,11°	As(1)-S(2)-Cu	121,30 ± 0,19°	
	-As(2)	100,85 ± 0,15	-Cu'	121,30 ± 0,11	
	-Pb(1)	123,03 ± 0,10	-Pb(2)	105,84 ± 0,03	
Cu'	-S(1)-As(2)	100,85 ± 0,12	-Pb(1)'	92,95 ± 0,01	
	-Pb(1)	123,03 ± 0,14	Cu	-S(2)-Cu'	115,19 ± 0,12
As(2)-S(1)-Pb(1)		91,34 ± 0,01	-Pb(2)	89,09 ± 0,09	
			-Pb(1)'	80,92 ± 0,09	
			Cu'	-S(2)-Pb(2)	89,09 ± 0,09
			-Pb(1)'	80,92 ± 0,08	
S(3)			S(4)		
As(1)'	-S(3)-Cu	99,27 ± 0,13	As(2)'	-S(4)-Cu	92,77 ± 0,10
	-Pb(1)'	97,57 ± 0,05	-Pb(2)'	96,37 ± 0,05	
	-Pb(2)'	97,06 ± 0,15	-Pb(2)	96,39 ± 0,16	
	-Pb(1)	79,93 ± 0,12	-Pb(1)'	77,00 ± 0,12	
Cu	-S(3)-Pb(1)'	85,61 ± 0,12	Cu	-S(4)-Pb(2)'	76,26 ± 0,11
	-Pb(2)'	68,47 ± 0,10	-Pb(2)	80,99 ± 0,09	
Pb(1)'	-S(3)-Pb(1)	135,28 ± 0,06	Pb(2)'	-S(4)-Pb(1)'	129,20 ± 0,04
Pb(2)'	-S(3)-Pb(1)	71,00 ± 0,10	Pb(2)	-S(4)-Pb(1)'	75,47 ± 0,09

während Pb(1)' und Pb(2) an der Spitze liegen. Die Koordinationspolyeder um die S(3)- und S(4)-Atome sind stark deformierte vierseitige Pyramiden. Beim S(3)-Polyeder bilden Cu, Pb(1)', Pb(2)', Pb(1) die Basis mit Sb(1)' bzw. As(1)' an der Spitze. Die Basis des

Tabelle 8. (S-S)-Abstände

in den Sb-Pyramiden des Bournonits			in den As-Pyramiden des Seligmannits		
Sb(1)-Pyramide			As(1)-Pyramide		
S(2)	-S(3)''	3,563 ± 0,008 Å	S(2)	-S(3)''	3,420 ± 0,004 Å
S(2)	-S(3)'''	3,563 ± 0,008	S(2)	-S(3)'''	3,420 ± 0,004
S(3)''	-S(3)'''	3,699 ± 0,008	S(3)''	-S(3)'''	3,502 ± 0,004
Sb(2)-Pyramide			As(2)-Pyramide		
S(1)	-S(4)''	3,538 ± 0,009 Å	S(1)	-S(4)''	3,401 ± 0,004 Å
S(1)	-S(4)'''	3,538 ± 0,009	S(1)	-S(4)'''	3,401 ± 0,004
S(4)''	-S(4)'''	3,611 ± 0,009	S(4)''	-S(4)'''	3,431 ± 0,004



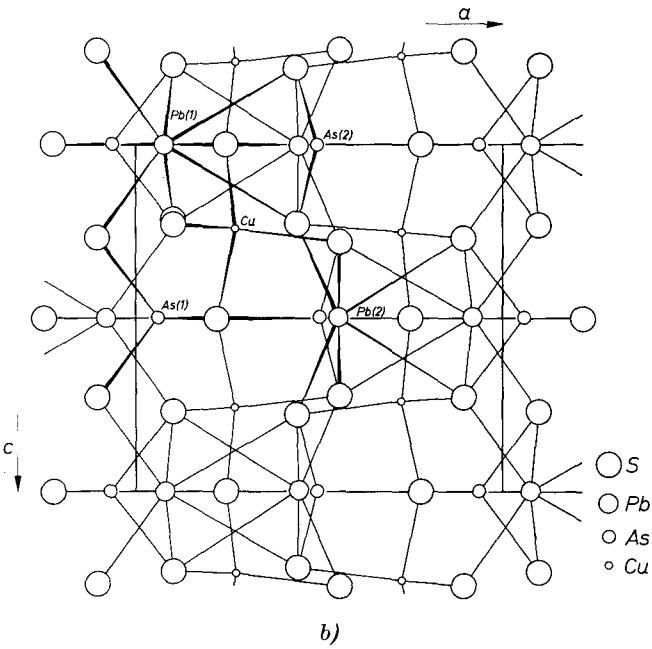
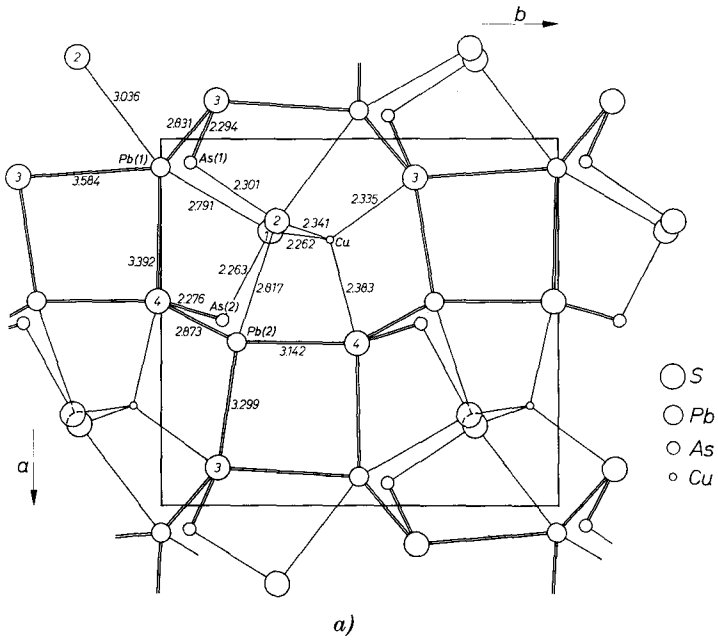


Fig. 1. a) Projektion der Struktur von Seligmannit parallel  $c$ ; b) parallel  $b$

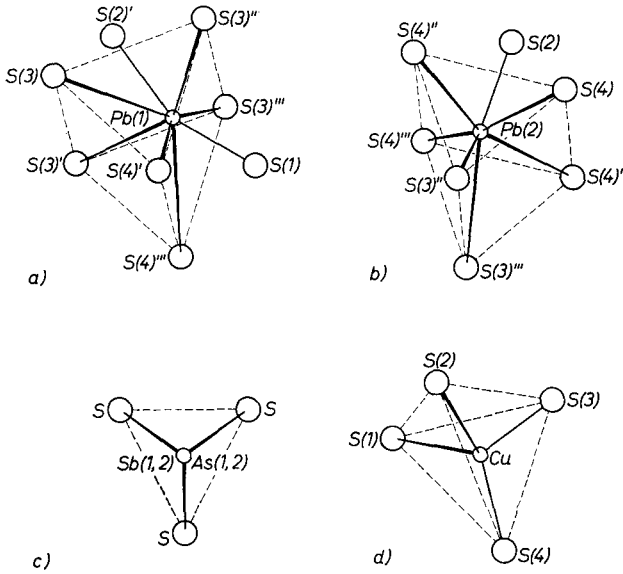


Fig. 2a–d. Koordination der Pb-, Sb- bzw. As- und Cu-Atome in Bournonit und Seligmannit

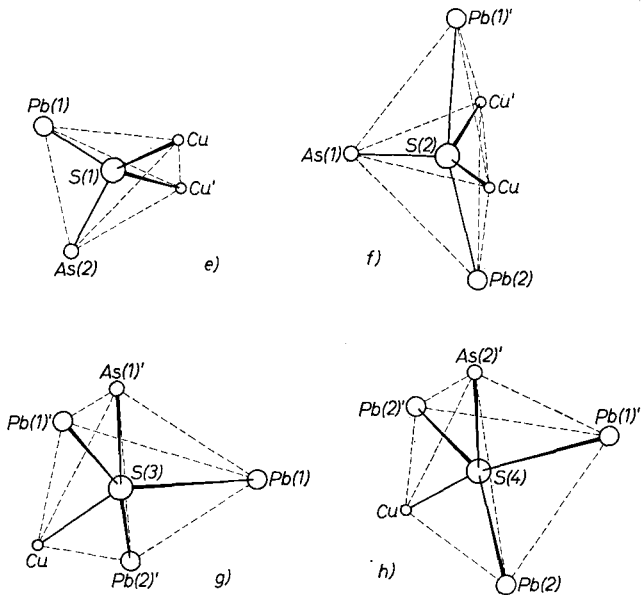


Fig. 2e–h. Koordination der S-Atome in Bournonit und Seligmannit

S(4)-Polyeders bilden Cu, Pb(2)', Pb(2), Pb(1)' mit Sb(2)' bzw. As(2)' an der Spitze. S(3) und S(4) liegen etwas unterhalb der Basis.

Die (S—S)-Abstände in den Sb- bzw. As-Polyedern sind in Tab. 8 zusammengestellt. Diese Abstände sind vergleichbar mit dem van-der-Waalsschen Bindungsabstand von 3,70 Å nach PAULING.

Tabelle 9. Metall-Metall-Abstände in Bournonit und Seligmannit

Bournonit		Seligmannit	
Pb(1)—Cu'' } —Cu''' }	3,530 ± 0,004 Å	Pb(1)—Cu'' } —Cu''' }	3,529 ± 0,002 Å
—Sb(2)	3,789 ± 0,002	—As(2)	3,634 ± 0,002
—Sb(1)	3,921 ± 0,001	—As(1)	3,872 ± 0,001
—Pb(2)'	4,060 ± 0,001	—As(1)'	3,903 ± 0,002
—Sb(1)'	4,081 ± 0,002	—Pb(2)'	4,004 ± 0,001
—Cu		—Cu	
—Cu' }	4,521 ± 0,004	—Cu' }	4,448 ± 0,002
Pb(2)—Cu'' } —Cu''' }	3,216 ± 0,004	Pb(2)—Cu'' } —Cu''' }	3,268 ± 0,002
—Cu }		—Cu }	
—Cu' }	3,715 ± 0,004	—Cu' }	3,634 ± 0,002
—Sb(2)	3,925 ± 0,001	—As(2)	3,857 ± 0,001
—Pb(1)'	4,060 ± 0,001	—Pb(1)'	4,004 ± 0,001
—Sb(1)	4,139 ± 0,002	—As(2)'	4,079 ± 0,002
—Sb(2)'	4,140 ± 0,003	—As(1)	4,095 ± 0,002
Sb(1)—Cu'' } —Cu''' }	3,556 ± 0,004	As(1)—Cu'' } —Cu''' }	3,527 ± 0,002
—Cu }		—Cu }	
—Cu' }	4,220 ± 0,004	—Cu' }	4,046 ± 0,002
Sb(2)—Cu'' } —Cu''' }	3,319 ± 0,004	As(2)—Cu'' } —Cu''' }	3,373 ± 0,002
—Cu }		—Cu }	
—Cu' }	3,575 ± 0,004	—Cu' }	3,487 ± 0,002

Summe der Metallradien:

Pb—Pb: 3,408 Å; Pb—Sb: 3,361 Å; Pb—As: 3,180 Å;

Pb—Cu: 2,980 Å; Sb—Cu: 2,933 Å; As—Cu: 2,752 Å.

(Metall—Metall)-Abstände sind in Tab. 9 enthalten. Die (Me—Me)-Abstände sind durchwegs größer als die Summe der Metallradien. Die (Me—Me)-Bindungen tragen jedoch auch zur Bindung im Kristall bei.

Das Koordinationspolyeder um Pb(2) besitzt mit fünf Pb(1)-Polyedern eine gemeinsame Ecke, und mit einem sechsten Pb(1) eine gemeinsame Fläche (4 Schwefelatome gemeinsam). Die Pb(2)-Polyeder sind miteinander über gemeinsame Ecken verknüpft, desgleichen die Pb(1)-Polyeder. Die Sb(1)- bzw. As(1)-Pyramiden haben sowohl mit den Pb(1)-, als auch mit den Pb(2)-Polyedern eine gemeinsame Kante, außerdem noch eine gemeinsame Ecke mit einem Cu-Tetraeder. Die Verknüpfung der Sb(2)- bzw. As(2)-Pyramiden ist genau gleich. Die Pyramiden sind isoliert (kein gemeinsames Schwefelatom). Sie sind lediglich über die Cu-Tetraeder und Pb-Polyeder miteinander verknüpft. Die Cu-Tetraeder sind über Ecken (in Form einer Zickzack-Kette) miteinander in Richtung der *c*-Achse verknüpft.

Vergleicht man die Projektionen der Strukturen von Bournonit und Seligmannit mit der des Aikinits ( $\text{PbCuBiS}_3$ ), so stellt man fest, daß die Schweratom- und Schwefellagen gut übereinstimmen. Beim dreidimensionalen Vergleich ergeben sich jedoch beträchtliche Unterschiede. Während beim Bournonit und Seligmannit die Punktlagen in der *c*-Richtung wechselweise durch Pb und Sb bzw. Pb und As besetzt sind, wenn man von kleinen Abweichungen absieht, so liegen beim Aikinit -Pb-S-Pb-S- und -Bi-S-Bi-S-Ketten vor. Das Kupfer besetzt in den drei Strukturen die gleichen tetraedrischen Lücken (OHMASA und NOWACKI, 1969).

Die Ergebnisse dieser Arbeit über Seligmannit stehen in Übereinstimmung mit denjenigen von TAKÉUCHI und HAGA (1970).

Wir sind Herrn Dr. P. ENGEL (Bern) und Herrn Dr. B. RIBÁR (jetzt Sarajevo) für verschiedene Hilfe sehr zu Dank verpflichtet. Die Untersuchung wurde unterstützt vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 3508), von der Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte Nr. 384/386) und von der Stiftung Entwicklungsfonds Seltene Metalle, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

#### Literatur

- P. ENGEL und W. NOWACKI (1969), Die Kristallstruktur von Baumhauerit. *Z. Kristallogr.* **129**, 178–202.  
R. EULER und E. HELLNER (1960), Zur Kristallstruktur des Meneghinit. *Z. Kristallogr.* **113**, 345–372.  
E. HELLNER und G. LEINWEBER (1956), Über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze. Zur Struktur des Bournonits  $\text{PbCuSbS}_3$  und Seligmannits  $\text{PbCuAsS}_3$ . *Z. Kristallogr.* **107**, 150–154.

- G. LEINWEBER (1957), Struktur-Analyse des Bournonits und Seligmannits mit Hilfe der Superpositions-Methoden. *Z. Kristallogr.* **108**, 161–184.
- F. MARUMO and W. NOWACKI (1965), The crystal structure of rathite-I. *Z. Kristallogr.* **122**, 434–456.
- F. MARUMO and W. NOWACKI (1967), The crystal structure of hatchite. *Z. Kristallogr.* **125**, 249–265.
- N. NIIZEKI and M. J. BUERGER (1957), The crystal structure of jamesonite. *Z. Kristallogr.* **109**, 161–183.
- W. NOWACKI (1968/69), Zur Klassifikation und Kristallchemie der Sulfosalze. *Z. Kristallogr.* **128**, 427–428, *Schweiz. Mineralog. und Petrogr. Mitteilungen* **49**, 109–156 und *Acta Crystallogr.* **B26**, 286–289 (Bragg-Festschrift).
- M. OHMASA and W. NOWACKI (1969), Redetermination of the crystal structure of aikinite. *Z. Kristallogr.* (im Druck).
- L. PAULING (1964), *Die Natur der chemischen Bindung*. 2. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, S. 245.
- I. N. PEN'KOV and I. A. SAFIN (1965), Nuclear quadrupole resonance in bournonite. *Doklady Akad. Nauk SSSR.* **161**, 146–148.
- B. RIBÁR and W. NOWACKI (1969), Neubestimmung der Kristallstruktur von Gratonit. *Z. Kristallogr.* **128**, 322–338.
- Y. TAKÉUCHI and N. HAGA (1970), On the crystal structures of seligmannite,  $\text{PbCuAsS}_3$ , and related minerals. *Z. Kristallogr.* **130**, 254–260.
- Y. TAKÉUCHI, M. OHMASA and W. NOWACKI (1968), The crystal structure of wallisite,  $\text{PbTlCuAs}_2\text{S}_5$ , the Cu analogue of hatchite. *Z. Kristallogr.* **127**, 349–365.