

## Verfeinerung der Kristallstruktur von Samsonit, $(\text{SbS}_3)_2\text{Ag}_2^{\text{III}}\text{Ag}_2^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{VI}}$ \*

Von A. EDENHARTER und W. NOWACKI

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern

(Eingegangen am 4. Juli 1973)

### Abstract

The crystal structure of samsonite has been refined by three-dimensional counter data. Two chemical units of  $\text{MnAg}_4\text{Sb}_2\text{S}_6$  are in the unit cell of the symmetry  $C_{2h}^5-P2_1/n$ . The lattice constants are  $a = 10.362 \pm 0.004 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.101 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.647 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92^\circ 38' \pm 4'$ . The refinement of the structure was performed by least-squares method. With anisotropic temperature factors and anomalous dispersion the  $R$  factor has been reduced to 7.3%.

The Mn atoms are surrounded by six S atoms as a slightly-deformed octahedron. The Sb atoms have a trigonal pyramidal coordination by the S atoms. The  $\text{SbS}_3$  pyramids are isolated. Samsonite contains two varieties of Ag atoms. A first type is deformed tetrahedrally coordinated by four S atoms. A second type is triangularly coordinated by three S atoms at 2.394 Å, 2.481 Å and 2.862 Å.

### Auszug

Die Kristallstruktur von Samsonit wurde mit dreidimensionalen Zählrohrdaten verfeinert. Zwei Formeleinheiten  $\text{MnAg}_4\text{Sb}_2\text{S}_6$  befinden sich in der Elementarzelle der Symmetrie  $C_{2h}^5-P2_1/n$ . Die Gitterkonstanten betragen  $a = 10,362 \pm 0,004 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,101 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,647 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92^\circ 38' \pm 4'$ . Die Struktur wurde mit der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Unter Berücksichtigung von anisotropen Temperaturfaktoren und anomaler Streuung erhielten wir  $R = 7,3\%$ .

Die Mn-Atome sind von sechs S-Atomen leicht deformiert oktaedrisch umgeben. Die Sb-Atome weisen trigonal-pyramidale Koordination durch die S-Atome auf. Die Sb-Pyramiden sind isoliert. Samsonit enthält zwei Arten von Ag-Atomen. Die erstere ist deformiert-tetraedrisch von vier S-Atomen umgeben; die zweite planar-dreieckig von drei S-Atomen in den Abständen von 2,394 Å, 2,481 Å und 2,862 Å.

\* Mitteilung Nr. 219. — Teil 62 über Sulfide und Sulfosalze.

### Einleitung

Samsonit wurde erstmals von WERNER und FRAATZ (1910) beschrieben. Eine weitere Arbeit über dieses Mineral stammt von PALACHE (1934). Die ersten Einkristalluntersuchungen wurden von FRONDEL (1941) durchgeführt; er bestimmte mit Hilfe von Weissenbergaufnahmen die Gitterkonstanten und die Raumgruppe. Die Struktur fanden HRUŠKOVÁ und SYNEČEK (1969). Da Samsonit das einzige bis jetzt bekannte Sulfosalz ist, das Mangan enthält, und HRUŠKOVÁ und SYNEČEK in ihrer Arbeit nur angenäherte Atomlagen angeben, haben wir die Struktur mit eigenen dreidimensionalen Zählrohrdaten verfeinert.

### Experimentelles

Als Untersuchungsmaterial standen uns Samsonitkristalle von Andreasberg im Harz zur Verfügung. Aus verschiedenen Bruchstücken wurden Kugeln hergestellt und röntgenographisch untersucht. Für die weiteren Arbeiten wurde schließlich eine Kugel mit  $r = 0,0775$  mm ausgewählt. Aus Rückstrahlaufnahmen mit einer Supper-back-reflection-Kamera (Durchmesser 114,6 mm) wurden die in Tab. 1 zusammengestellten Gitterkonstanten erhalten. Die Filme wurden mit Linien einer Pulveraufnahme von 99,9% reinem Si geeicht. Aus der Dichte  $d = 5,51$  g · cm<sup>-3</sup> ergeben sich zwei Formeleinheiten ( $Z = 2$ ) Ag<sub>4</sub>MnSb<sub>2</sub>S<sub>6</sub> in der Elementarzelle der Symmetrie  $C_{2h}^5 - P 2_1/n$ . Die röntgenographische Dichte berechnet sich zu  $d_x = 5,50$  g · cm<sup>-3</sup>. Die chemische Zusammensetzung wurde in unserem Laboratorium mit der Elektronenmikrosonde Typ Cameca von H. RUDOLF bestimmt und ergab folgende Werte: Ag 45,0% (46,79), Mn 6,3% (5,96), Sb 26,6% (26,40), S 21,8% (20,85),  $\Sigma$  99,7% (100,00). (Die theoretische Zusammensetzung ist in Klammern angegeben.) Mit einem Supper-Pace-Autodiffraktometer wurden //c 2183 äquivalente (0.—7. Schichtlinie) und //b 1086 äquivalente Reflexe (0.—3. Schichtlinie) mit CuK $\alpha$ -

Tabelle 1. Gitterkonstanten und Raumgruppe von Samsonit

Eigene Werte	HRUŠKOVÁ und SYNEČEK	FRONDEL
$a = 10,362 \pm 0,004$ Å	10,31 Å	$10,29 \pm 0,05$ Å
$b = 8,101 \pm 0,003$	8,07	$8,05 \pm 0,05$
$c = 6,647 \pm 0,003$	6,62	$6,61 \pm 0,05$
$\beta = 92^\circ 38' \pm 4'$		$92^\circ 41'$

Raumgruppe:  $C_{2h}^5 - P 2_1/n$ ;  $Z = 2$ ;  $d_x = 5,50$  g · cm<sup>-3</sup>

Strahlung gemessen. Die Intensitäten wurden für Absorption und die Lorentz- und Polarisations-Effekte entsprechend einer Kugel mit  $\mu \cdot r = 8,86$  korrigiert. Jedem Reflex wurde ein Gewicht  $w = \frac{1}{\sigma^2(F_0)}$  zugeordnet. Reflexe mit  $I < 2,33 \cdot \sigma(I)$  wurden als nicht beobachtet kodifiziert. Anschließend wurden die 3269 äquivalenten Reflexe gemittelt und es verblieben 1156 unabhängige Reflexe.

### Verfeinerung

Eine erste Strukturfaktorrechnung mit den von HRUŠKOVÁ und SYNEČEK publizierten Koordinaten ergab ein  $R = 40,6\%$ . Da sich das Modell mit weiteren Kleinste-Quadrate-Zyklen nicht verfeinern ließ, wurden eine Differenz-Fouriersynthese und Abstände berechnet. Daraus war sofort ersichtlich, daß die Koordinaten von Ag(2) nicht genau genug bestimmt worden waren. Ein [Ag(2)—S]-Abstand war mit 2,08 Å zu kurz. Nach dieser Korrektur konnte das Modell mit isotropen Temperaturfaktoren auf  $R = 11,5\%$  verfeinert werden. Nun wurden anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt und der  $R$ -Wert sank

Tabelle 2. Koordinaten und Temperaturfaktoren für die Gleichung  
 $T = \exp - (h^2 B_{11} + k^2 B_{22} + l^2 B_{33} + 2hk B_{12} + 2kl B_{23} + 2lh B_{13})$   
mit den Standardabweichungen der Atome von Samsonit

	Koordinaten		
	$x$	$y$	$z$
Mn	0	0	0,5
Sb	0,18420(8)	0,16426(11)	0,03853(13)
Ag(1)	30762(14)	2455(3)	5724(2)
Ag(2)	4966(3)	9691(2)	7606(3)
S(1)	0919(3)	2689(4)	3432(5)
S(2)	9823(3)	1737(5)	8311(5)
S(3)	7643(3)	0793(5)	3882(6)

	Temperaturfaktoren					
	$B_{11}$	$2 B_{12}$	$2 B_{13}$	$B_{22}$	$2 B_{23}$	$B_{33}$
Mn	0,0034(3)	0,0006(6)	0,0019(7)	0,0054(6)	0,0009(9)	0,0122(8)
Sb	25(2)	12(1)	10(2)	36(4)	4(2)	105(6)
Ag(1)	52(3)	— 89(3)	46(3)	191(5)	— 41(5)	170(6)
Ag(2)	196(4)	— 166(5)	40(6)	87(4)	— 77(5)	229(7)
S(1)	35(4)	2(6)	12(7)	39(6)	10(9)	110(8)
S(2)	27(3)	2(6)	6(7)	51(6)	— 11(9)	100(8)
S(3)	23(3)	14(6)	6(7)	45(6)	— 24(10)	153(9)

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden von Samsonit

h k l	$ F_o $	$ F_c $	h k l	$ F_o $	$ F_c $	h k l	$ F_o $	$ F_c $	h k l	$ F_o $	$ F_c $	h k l	$ F_o $	$ F_c $
0 0 2	99,9	96,9	-1 1 1	31,7	5,1	-7 1 2	52,1	56,9	-2 2 7	36,6	43,9	-9 2 4	6,9*	4,5
4	96,3	91,9	1 1 2	105,6	107,2	7 1 3	9,2*	2,5	3 0 0	18,2	19,8	9 2 5	7,3	2,4
6	40,7	36,8	-1 1 2	227,6	276,6	-7 1 3	101,5	110,6	-3 2 0	22,9	19,8	-9 2 5	28,0	25,9
8	21,8	17,5	1 1 3	159,4	174,1	7 1 4	35,0	34,4	3 2 1	163,7	173,7	10 2 0	78,2	74,9
1 0 1	115,2	106,8	-1 1 3	33,4	29,1	-7 1 4	21,0	20,0	-3 2 1	62,6	59,3	-10 2 0	81,2	74,9
-1 0 1	52,9	31,0	1 1 4	95,8	99,0	-7 1 5	29,5	31,7	3 2 2	93,5	98,5	10 2 1	63,4	67,0
1 0 3	89,5	86,2	-1 1 4	3,1*	5,1	-7 1 5	78,9	76,4	-3 2 2	52,8	47,0	-10 2 1	63,3	65,5
-1 0 3	18,1	15,4	1 1 5	95,9	92,7	7 1 6	6,5	5,8	3 2 3	78,7	78,8	10 2 2	19,3	21,5
1 0 5	54,8	53,2	-1 1 5	20,1	19,6	-7 1 6	84,8	80,2	-3 2 3	5,3*	5,2,9	-10 2 2	49,4	52,0
-1 0 5	15,4	15,6	1 1 6	45,1	43,5	8 1 0	5,6*	5,8	3 2 4	63,2	58,4	10 2 3	18,6	20,1
-1 0 7	99,5	98,2	-1 1 6	89,6	88,7	-8 1 0	64,8*	5,8	-3 2 4	15,5	12,5	-10 2 3	42,1	43,6
2 0 0	46,8	26,4	1 1 7	6,9	7,2	-8 1 1	43,3	46,0	-3 2 5	65,4	62,2	-10 2 4	54,6	55,6
-2 0 0	47,6	26,4	1 1 8	32,2	29,7	8 1 2	57,6	62,4	3 2 6	87,3	90,3	-10 2 5	70,1	68,0
2 0 2	214,6	246,7	-1 1 8	4,8	3,2	-8 1 2	143,5	164,4	-3 2 6	57,9	53,6	11 2 0	4,1*	1,3
-2 0 2	278,0	337,6	2 1 0	51,2	37,6	8 1 3	65,0	67,9	3 2 7	27,1	32,6	-11 2 0	8,6	1,3
2 0 4	52,2	50,8	-2 1 0	47,5	37,6	-8 1 3	39,2	40,7	-3 2 7	44,0	50,4	11 2 1	59,9	61,0
-2 0 4	104,3	106,1	2 1 1	63,2	61,5	8 1 4	76,8	74,6	4 2 0	147,5	141,2	-11 2 1	59,6	62,1
2 0 6	3,2	4,9	-2 1 1	28,9	21,7	-8 1 4	123,6	125,9	-4 2 0	153,6	141,2	11 2 2	46,1	46,6
-2 0 6	104,2	92,6	2 1 2	113,7	120,2	8 1 5	10,9	8,3	4 2 1	103,2	102,9	-11 2 2	23,0	22,5
2 0 8	9,7	6,5	-2 1 2	169,3	171,9	-8 1 5	11,5	9,2	4 2 1	166,0	181,3	11 2 3	68,1	74,7
-2 0 8	85,7	75,1	2 1 3	133,6	143,5	8 1 6	87,4	79,0	4 2 2	16,7	4,3	-11 2 3	26,3	24,6
3 0 1	298,7	368,1	-2 1 3	96,0	93,0	-8 1 6	31,3	28,2	-4 2 2	100,5	99,7	-11 2 4	37,5	38,1
-3 0 1	170,9	190,5	2 1 4	53,7	49,1	9 1 0	10,6*	3,2	4 2 3	66,8	68,9	12 2 0	13,2	15,8
0 0 3	203,6	222,1	-2 1 4	134,1	135,8	-9 1 0	9,1	3,2	-4 2 3	62,8	59,9	-12 2 0	13,7	15,8
-0 0 3	195,0	225,3	2 1 5	67,4	63,3	9 1 1	16,0	13,5	4 2 4	93,2	92,6	12 2 1	39,2	44,3
3 0 5	25,0	23,6	-2 1 5	13,8	14,2	-9 1 1	19,2	18,9	-4 2 4	12,8	14,3	-12 2 1	39,2	41,2
-3 0 5	65,0	61,2	2 1 6	12,9	9,5	9 1 2	13,2	13,5	4 2 5	7,6*	6,3	-12 2 2	27,2	25,4
3 0 7	46,1	62,4	-2 1 6	126,7	117,7	-9 1 2	18,7	18,3	-4 2 5	42,6	39,1	0 3 1	160,5	203,9
-3 0 7	33,9	33,8	2 1 7	32,9	37,6	9 1 3	40,8	55,0	4 2 6	21,7	23,6	2 65,0	70,5	
4 0 0	181,9	202,4	-2 1 7	7,9	5,7	-9 1 3	18,3	25,7	-4 2 6	48,8*	7,3	86,0	84,3	
-4 0 0	192,2	202,1	2 1 8	53,1	42,5	9 1 4	6,0	4,1	4 2 7	19,3	20,8	4 111,7	117,4	
4 0 2	66,8	64,8	3 1 0	154,1	156,1	-9 1 4	53,6	54,3	-4 2 7	32,6	38,8	5 56,1	56,0	
-4 0 2	60,8	59,4	-3 1 0	156,4	156,1	9 1 5	75,6	74,2	5 2 0	109,4	104,5	6 8,1	6,6	
4 0 4	62,7	58,6	3 1 1	161,8	167,3	-9 1 5	18,1	17,5	-5 2 0	112,9	104,3	7 25,3	25,6	
-4 0 4	53,8	52,9	-3 1 1	119,6	125,9	10 1 0	75,4	73,2	5 2 1	21,7	16,1	8 159,2	162,2	
4 0 6	19,2	20,6	3 1 2	93,8	99,5	-10 1 0	76,4	73,2	-5 2 1	234,6	260,3	-1 1 0	161,7	166,2
-4 0 6	70,6	63,5	-3 1 2	37,3	34,4	10 1 1	27,2	29,7	5 2 2	52,8	53,9	1 3 1	42,1	42,1
5 0 1	213,0	216,0	3 1 3	104,9	112,2	-10 1 1	14,5	12,2	-5 2 2	56,6	54,7	-1 3 1	218,1*	265,2
-5 0 1	160,7	201,6	-3 1 3	174,2	188,6	10 1 2	30,6	32,1	5 2 3	21,7	16,1	1 3 2	148,9	170,7
5 0 3	68,3	64,1	3 1 4	47,0	46,6	-10 1 2	60,8	63,5	-5 2 3	33,4	39,7	-1 3 3	25,9	20,0
-5 0 3	13,9	9,2	-3 1 4	104,4	106,2	10 1 3	27,6	26,9	5 2 4	88,8	87,1	1 3 4	9,4*	6,6
5 0 5	28,5	26,0	3 1 5	128,2	124,1	-10 1 3	50,7	54,1	-5 2 4	83,0	78,3	-1 3 5	27,3	28,6
-5 0 5	63,6	62,7	-3 1 5	83,7	77,3	10 1 4	59,9	56,2	5 2 5	29,1	25,8	1 3 6	18,4	17,2
5 0 7	15,0	16,9	3 1 6	51,6	49,9	-10 1 4	19,1	18,2	-5 2 5	10,0*	7,1	-1 3 7	288,0	136,5
-5 0 7	34,6	36,4	-3 1 6	30,6	35,1	10 1 5	36,6	36,4	5 2 6	48,8	45,0	1 3 8	76,7	75,7
6 0 0	207,7	222,5	3 1 7	78,5	83,5	-11 0 0	32,1	26,3	-5 2 6	65,2	59,5	-1 3 8	27,8	25,3
-6 0 0	216,0	222,5	-3 1 7	18,4	22,3	-11 0 0	32,3	26,3	5 2 7	3,9	1,5	1 3 6	89,4	88,4
6 0 2	66,2	67,5	4 1 0	139,3	18,1	11 1 1	8,6*	3,1	-5 2 7	31,9	33,7	-1 3 6	42,2	38,9
-6 0 2	87,3	91,1	-4 1 0	26,2	18,1	-11 1 1	64,4	61,9	5 2 8	23,2	19,1	1 3 7	18,0	14,2
6 0 4	133,7	123,3	4 1 1	53,6	51,0	11 1 2	42,5	47,2	-6 2 0	17,7	19,1	-1 3 7	23,6	20,5
-6 0 4	92,6	87,9	-4 1 1	46,1	48,3	-11 1 2	44,1	47,8	6 2 1	75,8	73,5	2 3 0	41,3	35,3
6 0 6	29,6	31,0	4 1 2	37,5	41,6	11 1 3	74,1	78,5	-6 2 1	46,2	51,2	-2 3 0	38,7	35,3
-6 0 6	10,3	5,7	-4 1 2	24,1	22,3	-11 1 3	51,6	52,2	6 2 2	118,5	121,9	2 3 1	64,5	65,8
7 0 1	70,9	66,2	4 1 3	9,4*	3,9	-11 1 4	18,3	23,0	-6 2 2	63,4	65,4	-2 3 1	34,4	29,6
-7 0 1	65,4	68,6	-4 1 3	86,8	89,8	12 1 0	20,3	20,2	6 2 3	56,3	56,7	2 3 2	137,5	186,2
7 0 3	108,4	103,3	4 1 4	77,6	80,6	-12 1 0	20,2	20,2	-6 2 3	45,0	43,2	-2 3 2	36,3	61,0
-7 0 3	65,3	65,3	-4 1 4	94,2	92,6	12 1 1	35,4	35,7	6 2 4	7,3*	2,7	2 3 3	117,5	133,9
7 0 5	39,7*	41,1	4 1 5	59,0	55,5	-12 1 1	13,8	16,0	-6 2 4	92,4	91,2	-2 3 3	12,8	14,9
-7 0 5	23,2	19,7	-4 1 5	28,9	28,9	12 1 2	10,3	12,6	6 2 5	60,6	63,2	-2 3 4	42,7	39,5
7 0 7	87,4	78,4	4 1 6	43,0	39,3	-12 1 2	52,2	54,8	-6 2 5	73,1	71,1	-2 3 4	30,1	29,9
8 0 0	95,3	94,4	-4 1 6	57,4	53,3	0 2 0	115,3	102,6	6 2 6	28,6	27,6	2 3 5	64,2	62,7
-8 0 0	99,6	94,4	4 1 7	8,5	11,0	1 60,1	70,3	-6 2 6	23,7	19,7	-2 3 5	62,7	59,1	
8 0 2	171,2	178,8	-4 1 7	47,9	53,8	2 167,6	197,3	-6 2 7	44,3	39,9	-2 3 6	31,8	28,4	
-8 0 2	93,0	102,8	5 1 0	44,1	44,2	3 38,6	56,7	7 2 0	123,2	123,4	-2 3 6	51,8	47,6	
8 0 4	13,4	7,8	-5 1 0	45,9	44,2	4 98,1	103,7	-7 2 0	124,8	122,4	2 3 7	8,7	11,6	
-8 0 4	26,7	22,5	5 1 1	26,4	21,9	5 116,2	112,0	7 2 1	7,3*	1,3	-2 3 7	67,0	74,8	
8 0 6	0,8*	7,2	-5 1 1	39,2	42,2	6 12,9	15,1	-7 2 1	44,6	49,5	3 3 0	31,7	27,4	
-8 0 6	38,1	32,9	5 1 2	120,7	123,6	7 21,1	21,6	7 2 2	64,8	65,7	-3 3 0	29,5	27,4	
9 0 1	81,2	85,2	-5 1 2	169,3	160,8	1 0	97,5	97,1	-7 2 2	103,8	110,2	3 3 1	71,0	69,6
-9 0 1	93,0	95,1	5 1 3	124,6	131,3	-1 0	98,8	97,1	7 2 3	16,6	17,1	-3 3 1	38,7	39,7
9 0 3	33,4	30,4	-5 1 3	166,4	181,9	1 2 1	104,3	111,7	-7 2 3	76,7	77,4	3 3 2	197,6	232,2
-9 0 3	43,1	42,3	5 1 4	19,2	10,4	-1 2 1	114,9	123,1	7 2 4	34,7	33,0	-3 3 2	218,5	226,4
9 0 5	7,3*	10,8	-5 1 4	39,8	39,3	1 2 2	88,6	92,8	-7 2 4	32,0	30,0	3 3 3	73,8	78,0
-9 0 5	20,3	23,0	5 1 5	92,3	87,2	-1 2 2	107,9	121,9	7 2 5	23,7	21,8	-3 3 3	131,6	136,1
10 0 0	148,4	144,3	-5 1 5	173,4	173,8	1 2 3	86,7	87,6	-7 2 5	63,6	63,5	3 3 4	12,4	3,1
-10 0 0	145,4	144,3	5 1 6	76,4	71,5	-1 2 3	12,3*	1,0	7 2 6	36,5	31,8	-3 3 4	81,0	80,8
10 0 2	31,8	27,4	-5 1 6	21,2	21,5	1 2 4	132,2	133,9	-7 2 6	15,9	12,6	3 3 5	88,8	84,6
-10 0 2	93,1	94,0	5 1 7	12,7	12,4	-1 2 4	19,2	15,8	8 2 0	169,9	173,3	-3 3 5	34,8	33,9
10 0 4	73,5	70,4	-5 1 7	31,0	34,7	1 2 5	61,2	54,0	-8 2 0	177,0	173,3	3 3 6	10,6	11,4
-10 0 4	13,9	12,7	6 1 0	59,6	60,7	-1 2 5	9,1*	4,4	8 2 1	5,8*	6,6	-3 3 6	61,4	59,7
11 0 1	82,6	83,0	-6 1 0	61,7	60,7	1 2 6	27,1	21,3	-8 2 1	11,8*	6,0	-3 3 7	30,1	33,2
-11 0 1	107,9	111,6	6 1 1	25,0	26,9	-1 2 6	10,1	9,9	8 2 2	124,7	128,2	-3 3 7	10,6	11,1
11 0 3	52,2	50,5	-6 1 1	30,8	63,3	1 2 7	39,1	45,4	-8 2 2	29				

Verfeinerung der Kristallstruktur von Samsonit

Tabelle 3. (Fortsetzung)

h k l	$ F_o $	$ F_c $	h k l	$ F_o $	$ F_c $	h k l	$ F_o $	$ F_c $	h k l	$ F_o $	$ F_c $	h k l	$ F_o $	$ F_c $
-5 3 0	196.4	179.5	1 4 3	86.2	89.4	-8 4 2	38.5	38.8	5 5 4	44.4	39.2	-3 6 4	21.7	21.8
5 3 1	42.2	37.3	-1 4 3	87.7	91.7	8 4 3	8.4	8.5	-5 5 4	23.1	21.9	3 6 5	13.8	8.9
-5 3 1	51.3	48.6	1 4 4	42.6	40.6	-8 4 3	56.7	57.6	5 5 5	45.9	42.2	-3 6 5	67.8	66.0
5 3 2	18.2	16.8	-1 4 4	2.3*	3.2	8 4 4	65.5	63.5	-5 5 5	47.4	43.9	-3 6 6	6.6	6.9
-5 3 2	27.5	27.5	1 4 5	42.7	41.2	-8 4 4	63.6	63.7	-5 5 6	43.2	40.5	4 6 0	46.5	38.1
5 3 3	44.4	48.5	-1 4 5	141.7	142.2	-8 4 5	30.5	27.4	6 5 0	126.1	111.6	-4 6 0	45.5	38.1
-5 3 3	8.9*	3.1	1 4 6	22.6	20.3	9 4 0	68.6	63.1	-6 5 0	128.0	111.6	4 6 1	34.7	32.6
5 3 4	103.3	106.5	-1 4 6	44.8	42.6	-9 4 0	69.5	63.1	6 5 1	66.4	64.1	-4 6 1	68.2	65.0
-5 3 4	10.0*	8.8	1 4 7	3.4	1.8	9 4 1	8.3	3.0	-6 5 1	32.1	31.4	4 6 2	17.2	15.0
5 3 5	80.8	74.8	-1 4 7	40.8	52.2	-9 4 1	13.2	10.9	6 5 2	31.0	30.3	-4 6 2	79.1	81.4
-5 3 5	78.0	74.7	2 4 0	113.4	101.4	9 4 2	31.6	32.0	-6 5 2	109.6	111.1	4 6 3	30.0	29.5
5 3 6	30.0	27.8	-2 4 0	116.4	101.4	-9 4 2	42.7	46.3	6 5 3	7.6	18.6	-4 6 3	28.5	27.1
-5 3 6	35.4	33.3	2 4 1	14.7	11.8	9 4 3	52.5	51.4	-6 5 3	20.8	16.5	4 6 4	136.0	136.7
5 3 7	3.4	3.7	-2 4 1	174.3	195.5	-9 4 3	85.3	88.1	6 5 4	67.4	64.6	-4 6 4	87.0	85.9
6 3 0	61.7	57.9	2 4 2	58.8	58.4	9 4 4	42.2	41.0	-6 5 4	36.2	34.7	4 6 5	37.9	35.5
-6 3 0	62.9	57.9	-2 4 2	128.2	135.6	-9 4 4	31.4	29.7	6 5 5	7.3	4.9	-4 6 5	18.8	18.4
6 3 1	81.2	78.5	2 4 3	79.4	82.0	10 4 0	71.6	73.2	-6 5 5	31.7	31.7	4 6 6	16.8	15.2
-6 3 1	118.2	122.1	-2 4 3	18.1	9.9	-10 4 0	60.8	57.2	7 5 0	15.0	9.4	-5 6 0	17.6	13.2
6 3 2	19.4	19.6	2 4 4	140.2	138.7	10 4 1	87.6	88.7	-7 5 0	17.6	9.4	5 6 1	48.3	47.5
-6 3 2	65.2	68.1	-2 4 4	27.1	27.2	-10 4 1	76.1	77.9	7 5 1	149.8	151.0	-5 6 1	15.8	11.3
6 3 3	21.4	18.9	2 4 5	49.0	44.4	10 4 2	15.0	18.1	-7 5 1	65.5	65.5	5 6 2	39.6	34.8
-6 3 3	118.8	125.4	-2 4 5	80.8	74.9	-10 4 2	37.9	33.3	7 5 2	30.9	29.7	-5 6 2	30.1	29.9
6 3 4	23.0	22.7	2 4 6	48.8	43.2	10 4 3	26.7	26.3	-7 5 2	48.0	51.1	5 6 3	23.0	22.0
-6 3 4	18.1	7.5	-2 4 6	13.8	14.2	-10 4 3	53.4	53.0	7 5 3	69.5	72.8	-5 6 3	21.2	29.9
6 3 5	23.9	20.8	2 4 7	38.1	47.4	11 4 0	29.5	25.4	-7 5 3	82.0	81.7	5 6 4	32.6	30.0
-6 3 5	69.7	68.1	-2 4 7	32.9	39.4	-11 4 0	29.3	25.4	7 5 4	56.3	55.2	-5 6 4	3.3	1.5
6 3 6	16.5	13.7	3 4 0	109.7	92.0	11 4 1	14.9	16.2	-7 5 4	17.9	18.2	5 6 5	76.9	72.5
-6 3 6	13.1	13.6	-3 4 0	111.6	99.5	-11 4 1	62.0	63.2	-7 5 5	31.8	28.5	-5 6 5	24.7	29.5
7 3 0	10.9*	6.0	3 4 1	62.5	58.4	11 4 2	18.1	18.7	8 5 0	5.9*	2.4	6 6 0	146.6	133.4
-7 3 0	6.7*	6.0	-3 4 1	22.1	21.9	-11 4 2	7.3	8.6	-8 5 0	11.9*	2.4	-6 6 0	146.9	133.4
7 3 1	27.8	30.1	3 4 2	68.2	67.8	9 5 1	54.9	57.4	8 5 1	63.6	60.9	6 6 1	32.7	28.3
-7 3 1	33.2	34.4	-3 4 2	42.3	43.7	-9 5 1	42.3	44.7	-8 5 1	9.1	7.2	-6 6 1	46.2	43.6
7 3 2	138.7	150.1	3 4 3	30.4	31.6	3 4 3	31.1	31.6	8 5 2	6.5*	7.3	6 6 2	9.3	11.3
-7 3 2	26.2	21.7	-3 4 3	76.5	74.9	4 4 3	42.4	42.4	-8 5 2	5.1	1.6	-6 6 2	84.5	87.6
7 3 3	73.1	73.7	3 4 4	41.5	34.2	5 4 0*	1.6	1.6	8 5 3	39.0	41.7	6 6 3	44.5	43.0
-7 3 3	13.2	10.5	-3 4 4	68.8	62.2	6 4 0	17.2	16.6	-8 5 3	56.6	59.6	-6 6 3	53.4	52.8
7 3 4	121.8	119.2	3 4 5	32.9	32.9	1 5 0	9.3	9.3	-8 5 4	10.1	7.7	6 6 4	20.4	17.8
-7 3 4	47.1	48.6	-3 4 5	36.1	31.4	-1 5 0	16.3	12.1	-8 5 4	10.2	12.4	-6 6 4	79.4	80.0
7 3 5	6.8*	5.8	3 4 6	47.0	43.2	1 5 1	167.1	193.1	9 5 0	5.8*	4.7	-6 6 5	9.2	5.3
-7 3 5	15.6	15.5	-3 4 6	37.3	32.5	-1 5 1	104.2	114.8	-9 5 0	3.9	4.7	7 6 0	25.4	19.9
7 3 6	65.2	61.5	-3 4 7	32.2	38.2	1 5 2	63.2	65.2	9 5 1	113.2	119.0	-7 6 0	25.3	19.9
-7 3 6	32.2	25.2	3 4 8	32.8	32.7	-1 5 2	93.1	98.8	-9 5 1	105.9	105.0	7 6 1	47.9	44.9
8 3 0	26.7	22.7	-4 4 0	77.7	62.7	1 5 3	15.1	16.2	9 5 2	37.1	39.7	-7 6 1	5.7*	3.5
-8 3 0	28.1	22.7	4 4 1	182.8	185.6	-1 5 3	122.0	132.7	-9 5 2	15.4	13.4	7 6 2	23.2	23.8
8 3 1	73.5	79.2	-4 4 1	15.9	14.4	1 5 4	24.7	26.5	9 5 3	54.5	55.6	-7 6 2	15.5	17.2
-8 3 1	39.2	36.7	4 4 2	77.4	75.0	-1 5 4	21.2	22.2	-9 5 3	24.9	24.7	7 6 3	91.9	93.6
8 3 2	73.9	79.2	-4 4 2	70.8	70.9	1 5 5	86.9	86.2	-9 5 4	20.0	21.7	-7 6 3	34.3	37.3
-8 3 2	38.0	40.9	4 4 3	32.2	35.8	-1 5 5	70.4	66.6	10 5 0	69.8	63.5	7 6 4	21.3	20.7
8 3 3	77.4	79.6	-4 4 3	99.3	98.7	1 5 6	10.6	9.0	-10 5 0	70.6	63.5	-7 6 4	21.5	21.9
-8 3 3	29.5	28.9	4 4 4	34.0	28.9	-1 5 6	73.1	71.8	10 5 1	11.3	8.4	8 6 0	27.7*	22.0
8 3 4	6.5	4.1	-4 4 4	186.8	188.5	2 5 0	116.9	110.3	-10 5 1	39.5	27.8	-8 6 0	26.9	29.0
-8 3 4	63.4	61.8	4 4 5	36.8	32.3	-2 5 0	118.0	110.3	10 5 2	58.4	60.5	8 6 1	28.2	25.1
8 3 5	6.4	6.2	-4 4 5	17.4	12.8	2 5 1	79.0	84.8	-10 5 2	39.4	39.7	-8 6 1	37.3	34.4
-8 3 5	20.1	21.1	4 4 6	75.3	71.4	-2 5 1	39.6	38.5	-10 5 3	30.4	31.9	8 6 2	54.2	57.3
8 3 6	5.8	3.7	-4 4 6	34.4	30.8	2 5 2	65.9	69.6	11 5 0	35.8	29.0	-8 6 2	32.8	35.1
-8 3 6	33.2	27.3	5 4 0	74.5	64.4	-2 5 2	126.4	131.2	-11 5 0	35.2	29.0	8 6 3	7.4	7.6
9 3 0	56.2	57.2	-5 4 0	70.8	69.7	3 5 1	77.6	78.5	0 6 0	94.5	87.5	-8 6 3	19.5	17.7
-9 3 0	52.0	52.3	5 4 1	8.2*	31.7	-2 5 3	38.8	39.2	1 4 8 8	48.2	48.2	-8 6 4	21.3	20.7
9 3 1	39.1	43.8	-5 4 1	5.5	8.3	2 5 4	54.5	52.0	2	40.1	40.6	9 6 0	10.2*	4.5
-9 3 1	38.5	40.2	5 4 2	6.4*	3.2	-2 5 4	32.2	28.8	3	68.1	70.1	-9 6 0	7.5	4.5
9 3 2	87.8	97.3	-5 4 2	48.1	45.3	2 5 5	38.8	40.2	4	114.8	114.2	9 6 1	17.0	19.2
-9 3 2	16.5	15.8	5 4 3	102.4	103.9	-2 5 5	39.7	36.0	5	44.5	42.1	-9 6 1	40.4	42.6
9 3 3	30.9	30.2	-5 4 3	3.2*	1.4	2 5 6	72.2	66.1	6	41.6	35.6	9 6 2	10.3	10.3
-9 3 3	29.5	30.8	5 4 4	34.6	32.6	-2 5 6	7.3	7.9	1 6 0	13.1	14.6	-9 6 2	15.7	16.7
9 3 4	88.3	92.5	-5 4 4	103.3	97.5	3 5 0	28.4	27.6	-1 6 0	17.4	14.6	-9 6 3	92.4	100.5
-9 3 4	18.7	19.9	5 4 5	73.7	67.3	-3 5 0	34.1	27.6	1 6 1	21.1	20.2	10 6 0	31.4	31.2
10 3 0	35.7	35.7	-5 4 5	51.6	49.6	3 5 1	23.5	20.0	-1 6 1	73.7	78.1	-10 6 0	31.9	31.2
-10 3 0	33.8	35.7	5 4 6	43.9	40.0	-3 5 1	99.1	99.1	1 6 2	13.4	13.8	-10 6 1	32.7	32.5
10 3 1	69.6	71.7	-5 4 6	69.1	63.1	3 5 2	15.0	12.9	-1 6 2	11.5*	6.8	0 7 1	69.8	50.6
-10 3 1	54.8	56.7	6 4 0	32.6	27.1	-3 5 2	54.6	53.4	1 6 3	136.8	136.8	2	19.3	19.0
10 3 2	20.8	20.3	-6 4 0	31.6	27.1	3 5 3	96.6	100.8	-1 6 3	82.1	86.6	3	23.9	27.7
-10 3 2	16.6	15.6	6 4 1	11.0	11.7	-3 5 3	16.1	6.4	1 6 4	11.5	7.0	4	17.9	17.2
10 3 3	65.7	71.0	-6 4 1	59.6	56.9	3 5 4	33.2	33.7	-1 6 4	7.7*	6.3	5	25.9	23.3
-10 3 3	13.6	13.5	6 4 2	42.0	39.6	-3 5 4	65.9	63.9	1 6 5	64.8	60.7	1 7 0	58.0	52.9
10 3 4	28.4	27.6	-6 4 2	77.1	78.8	3 5 5	7.7	2.9	-1 6 5	99.8	96.5	-1 7 0	78.7	52.9
-10 3 4	49.8	51.7	6 4 3	122.7	123.7	-3 5 5	12.9	10.9	1 6 6	33.4	29.2	1 7 1	9.6	6.6
11 3 0	53.8	55.2	-6 4 3	22.8	18.9	3 5 6	54.3	51.1	-1 6 6	10.2	9.7	-1 7 1	174.3	197.7
-11 3 0	53.7	55.2	6 4 4	81.4	70.3	-3 5 6	6.7	7.3	2 6 0	71.3	65.6	1 7 2	38.9	39.0
11 3 1	23.0	24.5	-6 4 4	51.2	49.3	4 5 0	206.1	193.2	-2 6 0	72.3	65.6	-1 7 2	26.0	31.3
-11 3 1	57.2	60.2	6 4 5	34.1	32.2	-4 5 0	207.8	193.2	2 6 1	69.8	68.6	1 7 3	97.2	106.7
11 3 2	19.1	17.3	-6 4 5	8.3	5.2	4 5 1	6.1*	8.2	-2 6 1	48.8	49.3	-1 7 3	7.1	3.3
-11 3 2	40.7	52.2	6 4 6	12.4	11.7	-4 5 1	11.9	21.6	2 6 2	117.4	127.1	1 7 4	26.2	27.6
12 3 0	43.5	43.4	-6 4 6	77.9	68.1	4 5 2	142.2	149.1	-2 6 2	28.0	30.0	-1 7 4	29.5	

Tabelle 3. (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>
-5 7 1	48,0	43,1	-6 7 0	70,7	67,5	-1 8 0	92,5	91,1	4 8 1	50,2	56,8	1 9 1	51,5	51,4
5 7 2	19,0	15,8	6 7 1	4,7*	3,6	1 8 1	19,7	16,6	-4 8 1	76,9	80,1	-1 9 1	9,1	5,2
-5 7 2	26,7	25,4	-6 7 1	63,7	64,1	-1 8 1	40,6	41,7	4 8 2	4,9	1,7	1 9 2	11,0	16,8
5 7 3	10,5	2,7	6 7 2	40,5	41,8	1 8 2	40,2	46,0	-4 8 2	49,0	50,1	-1 9 2	27,3	30,5
-5 7 3	64,1	64,8	-6 7 2	72,3	71,5	-1 8 2	62,9	70,4	4 8 3	88,5	92,1	1 9 3	56,2	56,5
5 7 4	24,4	24,3	6 7 3	7,1	5,1	1 8 3	18,2	17,3	-4 8 3	21,5	18,9	-1 9 3	23,9	25,1
-5 7 4	14,1	14,0*	-6 7 3	12,0	13,2	-1 8 3	24,9	26,8	-4 8 4	72,6	75,8	2 9 0	16,4	14,5
5 7 5	52,1	51,1	6 7 4	44,4	43,5	1 8 4	72,7	68,0	5 8 0	16,3	18,1	-2 9 0	15,9	14,5
-5 7 5	46,3	43,4	-6 7 4	23,5	20,0	-1 8 4	34,3	33,1	-5 8 0	14,6	18,1	2 9 1	38,3	39,2
4 7 0	146,8	134,2	7 7 0	20,3	14,2	2 8 0	25,3	22,3	5 8 1	6,0*	2,9	-2 9 1	16,9	11,2
-4 7 0	146,3	134,2	-7 7 0	20,2	14,2	-2 8 0	28,1	22,3	-5 8 1	26,3	27,2	2 9 2	26,3	29,0
4 7 1	28,5	30,7	7 7 1	37,7	39,4	2 8 1	73,7	79,8	5 8 2	19,3	20,0	-2 9 2	17,6	16,1
-4 7 1	19,0	15,6	-7 7 1	95,8	95,9	-2 8 1	13,7	8,0	-5 8 2	56,2	54,8	2 9 3	66,4	74,6
4 7 2	79,7	87,0	7 7 2	19,1	16,3	2 8 2	64,8	65,4	5 8 3	65,1	66,3	-2 9 3	4,1	2,2
-4 7 2	50,8	54,7	-7 7 2	47,0	52,6	-2 8 2	8,4	7,7	-5 8 3	5,5	7,3	3 9 0	96,2	83,0
4 7 3	8,3*	5,5	7 7 3	87,0	90,5	2 8 3	10,2	7,5	6 8 0	12,5	8,0	-3 9 0	93,4	85,0
-4 7 3	76,4	82,5	-7 7 3	28,8	26,9	-2 8 3	115,1	115,6	-6 8 0	11,8	8,0	3 9 1	26,7	25,0
4 7 4	11,4	10,6	8 7 0	11,0	8,5	2 8 4	38,7	40,0	6 8 1	68,6	70,5	-3 9 1	55,2	55,6
-4 7 4	19,0	17,7	-8 7 0	10,6	8,5	-2 8 4	4,1*	0,8	-6 8 1	10,0	5,8	3 9 2	45,7	46,8
-4 7 5	54,0	52,0	8 7 1	47,9	46,7	3 8 0	28,1	30,5	6 8 2	44,9	44,4	-3 9 2	87,3	94,9
5 7 0	43,2	35,6	-8 7 1	47,0	47,5	-3 8 0	28,7	30,5	-6 8 2	13,8	15,3	4 9 0	15,5	18,0
-5 7 0	45,0	35,6	8 7 2	7,4	7,2	3 8 1	4,8	0,3	7 8 0	19,6	19,5	-4 9 0	16,4	18,0
5 7 1	92,8	93,7	-8 7 2	11,9	10,6	-3 8 1	21,8	24,9	-7 8 0	19,4	19,5	4 9 1	28,0	31,4
-5 7 1	7,5	6,7	9 7 0	28,5	31,4	3 8 2	81,1	79,4	7 8 1	35,8	34,6	-4 9 1	4,0	3,0
5 7 2	81,2	84,1	-9 7 0	29,3	31,4	-3 8 2	32,5	30,7	-7 8 1	70,2	72,6	4 9 2	21,1	20,6
-5 7 2	36,1	38,1	0 8 0	11,9	6,3	3 8 3	12,4	16,6	-7 8 2	60,8	68,6	-4 9 2	35,6	38,0
5 7 3	33,5	32,5	1	71,6	70,2	-3 8 3	30,4	32,1	0 9 1	87,7	87,1	5 9 0	45,8	40,1
-5 7 3	53,4	53,1	2	2,7*	1,9	3 8 4	45,6	44,6	2	34,6	36,4	-5 9 0	44,2	40,1
5 7 4	45,4	43,3	3	7,7	2,5	-3 8 4	28,9	26,5	3	49,1	51,9	5 9 1	47,0	47,7
-5 7 4	28,4	26,8	4	10,6	4,8	4 8 0	24,6	17,4	1 9 0	47,4	43,2	-5 9 1	14,7	12,8
6 7 0	71,0	67,5	1 8 0	93,5	91,1	-4 8 0	23,0	17,4	-1 9 0	45,6	43,2			

\* nicht-beobachtete Reflexe

während mehrerer Kleinste-Quadrate-Zyklen auf  $R = 7,3\%$ . Die Berücksichtigung der anomalen Streuung brachte keine Verbesserung des  $R$ -Wertes.

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 Rechenmaschine Bull Gamma 30 S der Universität Bern ausgeführt.

Die Atomparameter und Temperaturfaktoren sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die  $|F_o|$ - und  $|F_c|$ -Werte, die mit diesen Parametern berechnet wurden, enthält Tab. 3. In Tab. 4 sind die Hauptachsen der Vibrationsellipsoide angegeben. Die in den Tab. 5 bis 8 angegebenen Standardabweichungen der Bindungslängen und -winkel wurden mit den Formeln berechnet, die wir in einer früheren Arbeit mitgeteilt haben (EDENHARTER und NOWACKI, 1970).

### Beschreibung der Struktur

Die Atomabstände und die Winkel sind in den Tab. 5 und 6 zusammengefaßt. Eine Projektion der Struktur //  $b$  ist in Fig. 1 dargestellt. Figur 2 zeigt die Koordinationspolyeder um die Metallatome und Fig. 3 diejenigen um die Schwefelatome.

Mangan besetzt als einziges Atom eine der vier zweizähligen Lagen der Eigensymmetrie  $\bar{1}$  von  $P2_1/n$ . Es ist von sechs S-Atomen (drei Paaren von kristallographisch verschiedenen S) in Form eines leicht deformierten Oktaeders umgeben. Der mittlere Oktaederwinkel

Tabelle 4. Achsenlängen und Richtungscosinus der Vibrationsellipsoide von Samsonit (bezogen auf die Achsen  $a, b, c^*$ )

	$B_{\text{isotrop}}$	Achse	$B$	$\sqrt{u_r^2}$	$\cos \alpha_1$	$\cos \alpha_2$	$\cos \alpha_3$
Mn	1,67 Å <sup>2</sup>	1	1,48 Å <sup>2</sup>	0,137 Å	0,685	0,678	-0,264
		2	1,34	0,130	-0,693	0,718	0,045
		3	2,20	0,167	0,221	0,152	0,963
Sb	1,28	1	1,19	0,123	0,778	0,619	-0,101
		2	0,79	0,100	-0,622	0,782	0,001
		3	1,86	0,153	0,080	0,062	0,994
Ag(1)	3,40	1	1,50	0,138	0,913	0,356	-0,196
		2	5,77	0,270	-0,394	0,893	-0,213
		3	2,93	0,192	0,099	0,272	0,956
Ag(2)	4,89	1	9,49	0,346	0,923	-0,365	0,118
		2	1,08	0,117	0,335	0,917	0,214
		3	4,10	0,228	-0,186	-0,157	0,969
S(1)	1,49	1	1,49	0,137	0,984	0,009	-0,175
		2	1,01	0,113	-0,029	0,993	-0,111
		3	1,97	0,158	0,173	0,114	0,978
S(2)	1,42	1	1,13	0,119	0,978	-0,202	-0,040
		2	1,32	0,129	0,206	0,943	0,258
		3	1,80	0,151	-0,014	-0,260	0,965
S(3)	1,62	1	1,30	0,128	0,594	0,788	0,158
		2	0,80	0,101	-0,803	0,592	0,063
		3	2,75	0,186	-0,043	-0,164	0,985

beträgt 89,99°. Die Oktaeder sind isoliert (keine gemeinsamen Flächen, Kanten oder Ecken) und miteinander über die Ag- und Sb-Polyeder verknüpft. Der mittlere (Mn—S)-Abstand beträgt 2,614 Å und ist vergleichbar mit den (Mn—S)-Abständen im Hauerit, MnS<sub>2</sub>, (PAULING und HUGGINS, 1934; OFFNER, 1934) von 2,59 Å und im Alabandin,  $\alpha$ -MnS, (WYCKOFF, 1921) von 2,60 Å. Dieser Abstand entspricht einem Oktaederradius des Mn von 1,57 Å (Hauerit: 1,55 Å, Alabandin: 1,56 Å). PAULING (1964) erklärt den anormal großen Oktaederradius des Mangans mit Hilfe der Resonanz zwischen kovalenten und ionischen Bindungstypen.

Ag(1) ist deformiert-tetraedrisch von vier S-Atomen umgeben. Die drei kristallographisch verschiedenen S bilden die Basis einer defor-

Tabelle 5. Zwischenatomare Abstände in Samsonit

	Mn		Sb
S(1)	2,614 ± 0,003 Å	S(1)	2,433 ± 0,003 Å
S(1)''	2,614 ± 0,003	S(2)	2,454 ± 0,003
S(2)	2,627 ± 0,003	S(3)'''	2,465 ± 0,003
S(2)''	2,627 ± 0,003		
S(3)	2,600 ± 0,003		
S(3)''	2,600 ± 0,003		
	Ag(1)		Ag(2)
S(1)	2,653 ± 0,003 Å	S(1)'''	2,394 ± 0,004 Å
S(2)'''	2,558 ± 0,003	S(2)'	2,481 ± 0,004
S(3)''	2,750 ± 0,004	S(3)''	2,862 ± 0,004
S(3)'''	2,592 ± 0,004		
	S(1)		S(2)
Mn	2,614 ± 0,003 Å	Mn	2,627 ± 0,003 Å
Sb	2,433 ± 0,003	Sb	2,454 ± 0,003
Ag(1)	2,653 ± 0,003	Ag(1)'''	2,558 ± 0,003
Ag(2)'''	2,394 ± 0,004	Ag(2)'	2,481 ± 0,004
	S(3)		
Mn	2,600 ± 0,003 Å		
Sb'''	2,465 ± 0,003		
Ag(1)''	2,750 ± 0,004		
Ag(1)'''	2,591 ± 0,004		
Ag(2)''	2,862 ± 0,004		

miert-trigonalen Pyramide, an deren Spitze das Ag(1) liegt. Diese [Ag(1)—S]-Abstände sind etwas kürzer (2,558—2,653 Å) als die vierte (Ag—S)-Bindung (2,750 Å), die die Konfiguration zum deformierten Tetraeder vervollständigt. Eine ähnliche Vierer-Koordination haben die Ag-Atome in Trechmannit (MATSUMOTO und NOWACKI, 1969). Der mittlere [Ag(1)—S]-Abstand ist mit 2,638 Å etwas größer als derjenige bei kovalenter Bindung ( $1,52 + 1,04 = 2,56$  Å). Der mittlere Tetraederwinkel beträgt 107,76°.

Ag(2) ist von drei (2 + 1) S-Atomen umgeben. Die Konfiguration ist eben. Zwei S-Atome liegen mit 2,394 und 2,481 Å deutlich näher bei Ag(2) als das dritte S mit 2,862 Å. Das Silber besitzt bei dieser Koordination einen hohen Temperaturkoeffizienten (siehe Tab. 2 und 4). Eine ähnliche Koordination haben die Ag-Atome im Proustit (ENGEL und

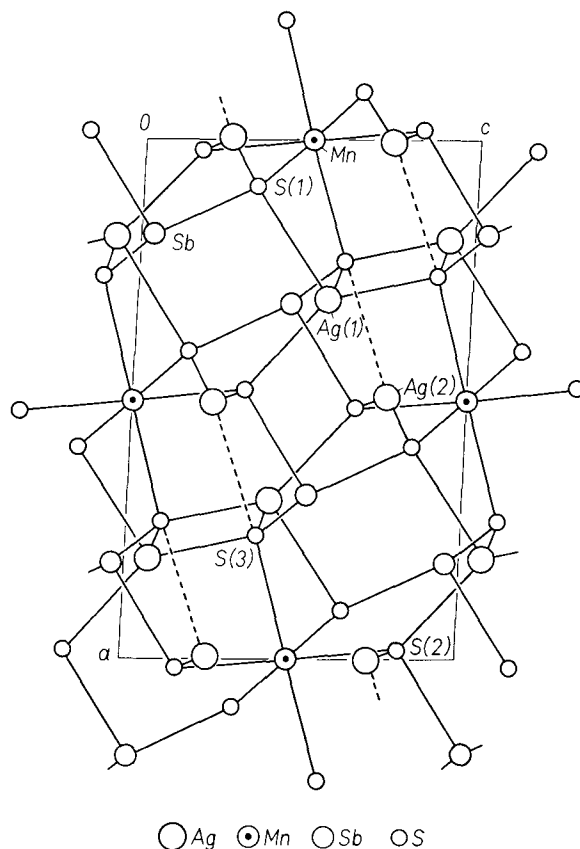


Tabelle 6. Bindungswinkel in Samsonit

Mn				Sb			
S(1)	-Mn	-S(2)	85,91 ± 0,04°	S(1)	-Sb	-S(2)	95,75 ± 0,14°
		-S(2)''	94,08 ± 0,04			-S(3)'''	101,35 ± 0,08
		-S(3)	91,97 ± 0,13	S(2)	-Sb	-S(3)'''	92,27 ± 0,12
		-S(3)'''	88,02 ± 0,13	Ag(1)			
S(1)''	-Mn	-S(2)	94,08 ± 0,04	S(1)	-Ag(1)	-S(2)'''	102,84 ± 0,13°
		-S(2)''	85,91 ± 0,04			-S(3)'''	84,17 ± 0,12
		-S(3)	88,02 ± 0,13			-S(3)'''	104,71 ± 0,13
		-S(3)'''	91,97 ± 0,13	S(2)'''	-Ag(1)	-S(3)'''	120,45 ± 0,10
S(2)	-Mn	-S(3)	90,36 ± 0,11			-S(3)'''	121,50 ± 0,18
		-S(3)'''	89,63 ± 0,11	S(3)''	-Ag(1)	-S(3)'''	112,87 ± 0,07
S(2)''	-Mn	-S(3)	89,63 ± 0,11	Ag(2)			
		-S(3)'''	90,36 ± 0,11	S(1)'''	-Ag(2)	-S(2)'	150,56 ± 0,25°
						-S(3)'''	125,04 ± 0,14
				S(2)'	-Ag(2)	-S(3)'''	82,85 ± 0,13
S(1)				S(3)			
Mn	-S(1)	-Sb	101,90 ± 0,02°	Mn	-S(3)	-Sb	114,94 ± 0,05°
		-Ag(1)	91,35 ± 0,06			-Ag(1)'	89,51 ± 0,07
		-Ag(2)'''	132,55 ± 0,19			-Ag(1)''	99,88 ± 0,10
Sb	-S(1)	-Ag(1)	95,79 ± 0,18	Sb	-S(3)	-Ag(1)'	86,61 ± 0,11
		-Ag(2)'''	106,93 ± 0,05			-Ag(1)''	132,05 ± 0,15
Ag(1)	-S(1)	-Ag(2)'''	121,55 ± 0,15			-Ag(2)	85,71 ± 0,17
S(2)				Ag(1)'	-S(3)	-Ag(1)''	131,24 ± 0,12
Mn	-S(2)	-Sb	111,34 ± 0,13°			-Ag(2)	89,49 ± 0,16
		-Ag(1)'''	137,88 ± 0,17	Ag(1)''	-S(3)	-Ag(2)	69,28 ± 0,18
		-Ag(2)'	107,46 ± 0,04				
Sb	-S(2)	-Ag(1)'''	105,32 ± 0,07				
		-Ag(2)'	94,91 ± 0,15				
Ag(1)'''	-S(2)	-Ag(2)'	88,89 ± 0,11				

NOWACKI, 1966). Der mittlere Ag-Abstand für die Zweier-Koordination beträgt 2,438 Å; er liegt damit deutlich unter dem für kovalente Bindung. Für die Dreier-Koordination beträgt er 2,579 Å.

Die Sb-Atome weisen die übliche trigonale Koordination auf. Die  $SbS_3$ -Pyramiden sind voneinander getrennt. Samsonit gehört demnach in der Klassifikation der Sulfosalze von NOWACKI (1968/1969) mit einem Verhältnis von  $Sb:S = \varphi = 3$  zur Gruppe II.a<sub>1</sub>. Der mittlere (Sb-S)-Abstand von 2,451 Å ist in guter Übereinstimmung mit dem-

Fig. 1. Projektion der Struktur von Samsonit parallel *b*

jenigen für kovalente Bindung ( $1,41 + 1,04 = 2,45 \text{ \AA}$ ). Der mittlere Bindungswinkel für die trigonale Pyramide beträgt  $96,46^\circ$ .

Die Koordinationspolyeder um die drei S-Atome sind in Fig. 3 dargestellt. Die S(1)- und S(2)-Atome sind deformiert-tetraedrisch von Ag(1), Ag(2), Mn und Sb umgeben. Der mittlere Tetraederwinkel beträgt  $108,34^\circ$  bzw.  $107,63^\circ$ . S(3) ist deformiert trigonal-bipyramidal von fünf Metallatomen umgeben. Ag(1), Ag(1') und Sb bilden die Basis, während Ag(2) und Mn an der Spitze liegen. S(3) ist etwas aus der Basis in Richtung Mn verschoben.

Die (S—S)-Abstände in den Mn- und Sb-Polyedern sind in Tab. 7 zusammengestellt. Diese Abstände sind mit dem van der Waalsschen Bindungsabstand von  $3,70 \text{ \AA}$  nach PAULING vergleichbar.

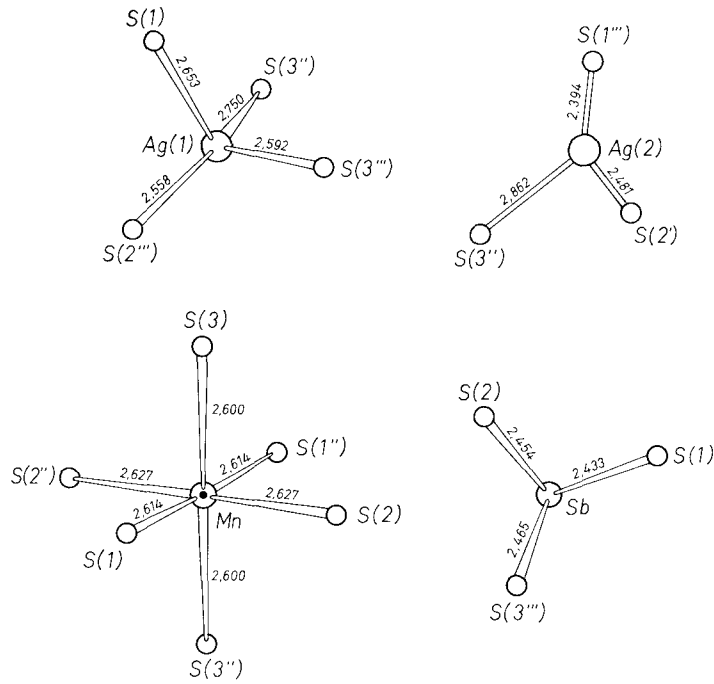


Fig.2. Koordination der Ag-, Mn- und Sb-Atome in Samsonit

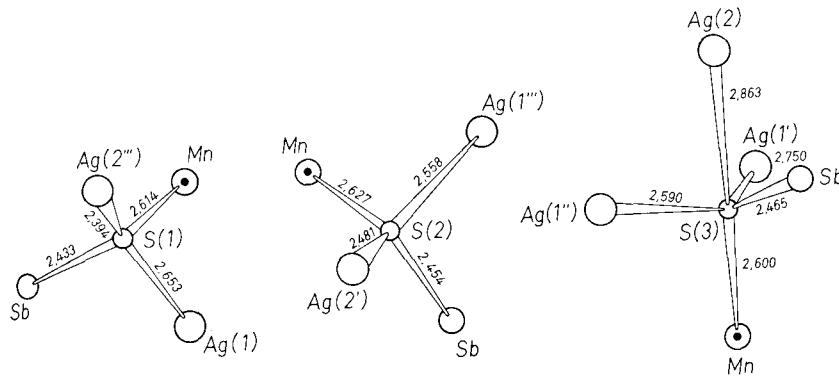


Fig.3. Koordination der S-Atome in Samsonit

Die (Metall-Metall)-Abstände sind in Tab.8 enthalten. Sie sind durchwegs größer als die Summe der Metallradien.

Die charakteristischen Koordinationspolyeder der Samsonitstruktur sind die Mn-Oktaeder und die Sb-Pyramiden. Jede Sb-Pyramide

Tabelle 7. (S—S)-Abstände im Mangan-Oktaeder und in der Antimon-Pyramide von Samsonit

Mn-Oktaeder		Sb-Pyramide	
S(1)—S(2)	$3,572 \pm 0,004 \text{ \AA}$	S(1)—S(2)	$3,625 \pm 0,004 \text{ \AA}$
—S(2)''	$3,836 \pm 0,005$	—S(3)'''	$3,790 \pm 0,005$
—S(3)	$3,750 \pm 0,004$	S(2)—S(3)'''	$3,547 \pm 0,004$
—S(3)''	$3,623 \pm 0,004$		
S(2)—S(3)	$3,709 \pm 0,004$		
—S(3)''	$3,685 \pm 0,004$		

Tabelle 8. (Metall-Metall)-Abstände in Samsonit

Mn—Sb	$3,921 \pm 0,001 \text{ \AA}$	Sb—Ag(2)	$3,636 \pm 0,002 \text{ \AA}$
	$4,198 \pm 0,001$		$3,673 \pm 0,002$
	$4,271 \pm 0,001$		$3,879 \pm 0,002$
			$4,116 \pm 0,002$
Mn—Ag(1)	$3,769 \pm 0,001$	Ag(1)—Ag(1)	$4,866 \pm 0,002$
	$3,974 \pm 0,001$		$3,191 \pm 0,002$
	$4,840 \pm 0,001$	Ag(1)—Ag(2)	$3,530 \pm 0,002$
Mn—Ag(2)	$4,120 \pm 0,001$		$3,843 \pm 0,003$
	$4,585 \pm 0,001$		$4,407 \pm 0,002$
Sb—Sb	$4,662 \pm 0,001$	Ag(2)—Ag(2)	$3,222 \pm 0,002$
			$3,507 \pm 0,002$
Sb—Ag(1)	$3,471 \pm 0,001$		
	$3,777 \pm 0,001$		
	$3,986 \pm 0,001$		
	$4,767 \pm 0,002$		
Summe der Metallradien:			
Mn—Mn	$2,536 \text{ \AA}$	Mn—Sb	$2,925 \text{ \AA}$
Mn—Ag	$2,710$	Sb—Ag	$3,099$
Ag—Ag	$2,884$	Sb—Sb	$3,314$

ist über Ecken mit drei verschiedenen Mn-Oktaedern bzw. jedes Mn-Polyeder ist über gemeinsame Ecken mit sechs Sb-Pyramiden verknüpft. Das so aufgebaute dreidimensionale Netzwerk wird durch die Ag-Polyeder eng verflochten. Die Ag(1)-Tetraeder haben mit einem Mn-Oktaeder eine gemeinsame Kante und verknüpfen über zwei Ecken zwei andere Mn-Polyeder sowie über drei Ecken drei Sb-Pyramiden. Außerdem ist jede Tetraederecke mit der planaren Dreier-

Konfiguration des Ag(2) verbunden, die ihrerseits zwei verschiedene Mn-Oktaeder und eine Sb-Pyramide miteinander verknüpft.

Wir sind Herrn Dr. P. ENGEL (Bern) für verschiedene Hilfe sehr zu Dank verpflichtet. Die Untersuchung wurde unterstützt vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.516.71), und der Stiftung Entwicklungsfonds Seltene Metalle, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

#### Literatur

- A. EDENHARTER und W. NOWACKI (1970), Verfeinerung der Kristallstruktur von Bournonit und Seligmannit. *Z. Kristallogr.* **131**, 397–417.
- P. ENGEL und W. NOWACKI (1966), Die Verfeinerung der Kristallstruktur von Proustit,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ , und Pyrargyrit,  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . *N. Jahrb. Min. Monatsh.*, 181–184.
- C. FRONDEL (1941), Unit cell and space group of vrbaite  $[\text{Ti}(\text{As},\text{Sb})_3\text{S}_5]$ , seligmannite ( $\text{CuPbAsS}_3$ ) and samsonite ( $\text{Ag}_4\text{MnSb}_2\text{S}_6$ ). *Amer. Min.* **26**, 25–28.
- J. HRUŠKOVÁ and V. SYNEČEK (1969), The crystal structure of samsonite,  $2\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{MnS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ . *Acta Crystallogr. B* **25**, 1004–1006.
- T. MATSUMOTO and W. NOWACKI (1969), The crystal structure of trechmannite,  $\text{AgAsS}_2$ . *Z. Kristallogr.* **129**, 163–177.
- W. NOWACKI (1968/1969), Zur Klassifikation und Kristallchemie der Sulfosalze. *Z. Kristallogr.* **128**, 427–428; *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* **49**, 105–156 und *Acta Crystallogr. B* **26**, 286–289 (Bragg-Festschrift).
- F. OFFNER (1934), A redetermination of the parameter for hauerite,  $\text{MnS}_2$ . *Z. Kristallogr.* **89**, 182–184.
- C. PALACHE (1934), Contributions to crystallography: claudetite; minasragrite; samsonite; native selenium; indium. *Amer. Min.* **19**, 194–205.
- L. PAULING (1964), Die Natur der chemischen Bindung, 2. Aufl. Verl. Chemie, Weinheim, S. 239.
- L. PAULING and M. L. HUGGINS (1934), Covalent radii of atoms and interatomic distances in crystals containing electron-pair bonds. *Z. Kristallogr.* **87**, 205–238.
- WERNER und FRAATZ (1910), Samsonit, ein manganhaltiges Silbermineral von St. Andreasberg, Harz. *Centralbl. Min., Geol., Paläont.* 331–336.
- R. W. G. WYCKOFF (1921), The crystal structure of alabandite ( $\text{MnS}$ ). *Amer. J. Sci.* **2**, 239–249.