

Die Kristallstruktur von synthetischem Parapierrotit, TlSb_5S_8 *

Peter Engel

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern,
Sahlstraße 6, CH-3012 Bern, Schweiz

Eingegangen am 5. März 1979

Abstract. The crystal structure of synthetic parapierrotite, TlSb_5S_8 , has been determined. The crystal is monoclinic with space group $C_2^2 - Pn$. Four formula units are contained in a unit cell of dimensions $a = 8.098(5)$, $b = 19.415(12)$, $c = 9.059(6)$ Å, $\beta = 91.96(8)^\circ$. The structure was determined by Patterson methods and refined to a final R -value of 0.07 for 4489 observed reflections.

The structure consists of corrugated infinite Sb_5S_8 -double layers parallel (101) which exhibit a deformed NaCl-type structure between the n -glide planes. Between parallel layers the shortest Sb—S distance is 3.37 Å. Along the n -glide planes the NaCl-type structure is interrupted, and this is the place where the Tl atoms fit between the layers. The two independent Tl atoms are coordinated by eight respectively nine S atoms. The coordination polyhedra around the Tl atoms are trigonal prisms with two or three additional S atoms located near the side faces. The Sb-atoms are in an octahedral environment, but clearly show three, four or five nearest neighbours.

The mean $\text{Tl}^{\text{VIII}}-\text{S}$ and $\text{Tl}^{\text{IX}}-\text{S}$ distances are 3.31 and 3.39 Å. The mean $\text{Sb}^{\text{III}}-\text{S}$, $\text{Sb}^{\text{IV}}-\text{S}$, and $\text{Sb}^{\text{V}}-\text{S}$ distances are 2.49, 2.62, and 2.66 Å, respectively.

Einleitung

Im Jahre 1975 beschrieben Johan und Mitarbeiter eine neue Mineralart der Zusammensetzung TlSb_5S_8 aus der Lagerstätte Alchar in Mazedonien (Jugoslawien), die sie wegen der Ähnlichkeit mit Pierrotit als Parapierrotit bezeichneten. Bei der Hydrothermalsynthese von Sulfosalzen an unserem

* Mitteilung Nr. 319; Publ. Nr. 94 über Sulfide und Sulfosalze
Herrn Professor W. Nowacki zum 70. Geburtstag gewidmet

Tabelle 1. Gitterkonstanten von Parapierrotit

	diese Arbeit	Johan und Mitarbeiter
<i>a</i>	8,098(5) Å	8,02(2) Å
<i>b</i>	19,415(12)	19,35(5)
<i>c</i>	9,059(6)	9,03(2)
β	91,96(8)°	91,96(9)°
Raumgruppe	$C_s^2 - Pn$	$C_{2h}^5 - P2_1/n$

Institut konnten Edenharter, Peters und Nowacki (1978) im System $\text{Tl}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ neben anderen Verbindungen auch Parapierrotit synthetisieren. Nach der Klassifikation der Sulfosalze von Nowacki (1969, 1970) gehört Parapierrotit mit einem Verhältnis $\text{S} : \text{Sb} = \varphi = 1,6$ zur Gruppe V ($1 < \varphi < 2$). Da bis jetzt keine Strukturdaten von Thallium-Antimon-Sulfosalzen in dieser Gruppe bekannt waren (Edenharter, 1976), schien es angezeigt, mit einer Röntgenstrukturanalyse den Antimon-Schwefel-Verband in Parapierrotit zu bestimmen.

Experimentelles

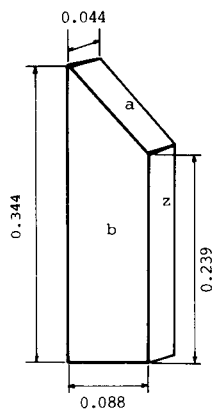
Für die Röntgenstrukturanalyse standen kleine, synthetische Kristalle von schwarzer Farbe mit metallischem Glanz zur Verfügung. Der Habitus ist nach $[\bar{1}01]$ stengelig und parallel (101) konnte eine mäßige Spaltbarkeit festgestellt werden. Im Gegensatz dazu beschrieb Johan und Mitarbeiter natürlichen Parapierrotit als prismatisch nach [001] ohne feststellbare Spaltbarkeit.

Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein kleiner, gut ausgebildeter Kristall, wie er in Abb. 1 dargestellt ist, ausgewählt und genau vermessen.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden mit einer Supper-Rückstrahlkamera (Durchmesser 114,6 mm) mit $\text{CuK}\bar{\alpha}$ -Strahlung Weissenberg-aufnahmen hergestellt und mit dem Pulverdiagramm, von hochreinem Silizium ($a_0 = 5,43088 \text{ \AA}$) geeicht.

Aus 17 vermessenen Reflexen mit $\theta > 60^\circ$ ergab die Ausgleichsrechnung die Gitterkonstanten der monoklinen Zelle, die in Tabelle 1 zusammen mit den Angaben von Johan und Mitarbeitern aufgeführt sind.

Die Weissenbergdiagramme zeigen eine systematische Auslöschung der Reflexe $h0l$ mit $h + l = 2n + 1$. Die Reflexe $0k0$ mit $k = 2n + 1$ sind alle sehr schwach, doch konnten die meisten noch sicher nachgewiesen werden. Die richtige Raumgruppe ist daher $C_s^2 - Pn$ und nicht $C_{2h}^5 - P2_1/n$ wie Johan und

**Abb. 1**

Habitus des für die Röntgenstrukturanalyse verwendeten Parapierrotitkristalls. Flächen: $a(100)$, $b(010)$, $z(101)$ (Dimensionen in mm)

Mitarbeiter angegeben haben. Die chemische Zusammensetzung wurde mit einer Elektronenmikrosonde Typ ARL von Edenharter bestimmt und ergab folgende Werte: Tl 18,4% (19,1%), Sb 58,0% (56,9%), S 24,1% (24,0%), Σ 100,5% (100%). (In Klammern stehen die theoretischen Werte für die Zusammensetzung TlSb_5S_8 .) Aus der von Johan und Mitarbeitern angegebenen experimentellen Dichte von $5,07 \text{ g cm}^{-3}$ ($d_x = 5,00 \text{ g cm}^{-3}$) ergaben sich vier Formeleinheiten TlSb_5S_8 in der Elementarzelle. Mit einem Supper-Autodiffraktometer wurden mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda_{\text{K}\alpha} = 0,71068 \text{ \AA}$) parallel zur b - und c -Achse die 0. bis 10. bzw. 0. bis 11. Schichtlinie aufgenommen. Insgesamt konnten die Intensitäten von 7100 Reflexen mit $\sin \theta / \lambda \leq 0,775 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen werden. Die Intensitäten erhielten Lorentz- und Polarisationskorrektur (Levy und Ellison 1960). Die Absorptionskorrektur wurde nach dem Verfahren von Howells (Howells, 1950; Alcock, 1970) berechnet ($\mu_{\text{MoK}\alpha} = 218,9 \text{ cm}^{-1}$). Für jede Schichtlinie wurde der relative Skalenfaktor nach der Methode von Hamilton, Rollet und Sparks (1965) bestimmt. Die Mittelung der äquivalenten Reflexe ergab den Gütefaktor

$$R = \frac{\sum_{\text{H}} \sum_{\text{j}} |\bar{F}_{\text{H}} - F_{\text{j,H}}|}{\sum_{\text{H}} \sum_{\text{j}} F_{\text{j,H}}} = 0,04.$$

Es verbleiben 4961 unabhängige Reflexe, von welchen 472 mit $I < 2,58 \sigma(I)$ als nichtbeobachtet vermerkt wurden.

Strukturbestimmung

Mit Hilfe der Wilsonstatistik wurden die relativen Intensitäten normiert und anschließend eine Pattersonsynthese berechnet, deren Interpretation vorerst in der Pseudoraumgruppe $P2_1/n$ angestrebt wurde. Für diese Raumgruppe zeigt der zu den beiden Punkten $a(x_1, y_1, z_1)$ und $b(x_2, y_2, z_2)$ zugehörige Vektorsatz eine charakteristische Konfiguration von jeweils drei Vektoren. So wird die Strecke \overline{ab} in doppelter Größe zwischen den beiden Vektoren mit

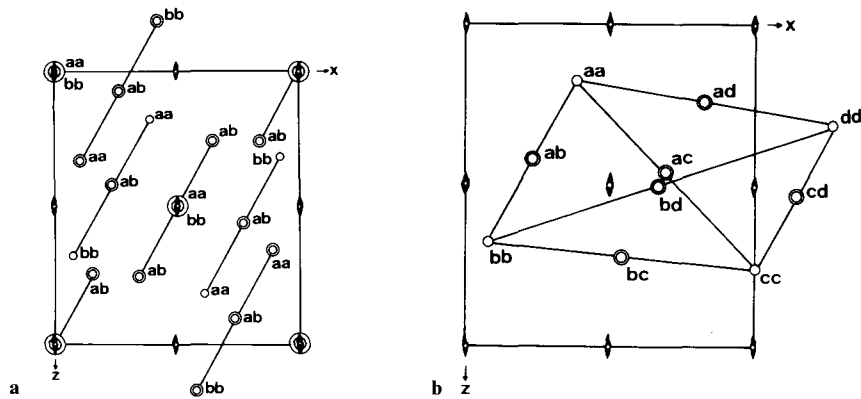


Abb. 2. **a** Vektorsatz der beiden Punkte a und b für die Raumgruppe $P2_1/n$. **b** Charakteristischer Vektorsatz für die Punkte a , b , c und d . Alle übrigen Vektoren sind nicht eingezeichnet

der Multiplizität 1, $\mathbf{aa}(2x_1, 2y_1, 2z_1)$ und $\mathbf{bb}(2x_2, 2y_2, 2z_2)$, abgebildet. Dazwischen in der Mitte liegt der Kombinationsvektor $\mathbf{ab}(x_1 + x_2, y_1 + y_2, z_1 + z_2)$ mit der Multiplizität 2. Betrachtet man mehr als zwei Punkte, etwa die vier Punkte a , b , c und d , die einem Atomverband entsprechen, so bildet sich gleichermaßen durch die Vektoren \mathbf{aa} , \mathbf{bb} , \mathbf{cc} und \mathbf{dd} dieser Atomverband zweifach vergrößert ab. Zwischen je zwei Vektoren erscheint immer ein Kombinationsvektor. Diese ausgezeichnete Konfiguration war in einer früheren Arbeit als charakteristischer Vektorsatz bezeichnet worden (Engel und Nowacki, 1971).

Eine systematische Durchsicht der Pattersonsynthese nach Vektoren, die in dieser ausgezeichneten Konfiguration zueinander stehen, zeigte, daß für vier Metallagen, $M1(0,199\ 0,036\ 0,093)$, $M2(0,038\ 0,379\ 0,336)$, $M3(0,506\ 0,099\ 0,383)$ und $M4(0,643\ 0,484\ 0,152)$ der charakteristische Vektorsatz vollständig gefunden werden konnte. Das Thalliumatom ließ sich jedoch keiner dieser Lagen eindeutig zuordnen. Mit den bekannten Lagen wurde nun eine Minimumfunktion berechnet, die noch vier weitere markante Maxima zeigte, die jeweils paarweise mit einem Abstand von nur $0,8\ \text{\AA}$ auftraten. Diesen vier Maxima wurden ebenfalls Metallagen mit halber Besetzung zugeordnet. Eine erste Fouriersynthese ließ die Schwefellagen deutlich erkennen. Auf Grund der berechneten Bindungsabstände war zu ersehen, daß je einer der paarweise auftretenden Lagen ein Thalliumatom zugeordnet werden konnte. Die erhaltene Struktur ließ sich jedoch nicht unter einen R -Wert von 35% verfeinern. Es wurde nun die richtige Raumgruppe Pn festgelegt, wodurch die vier aufgespaltenen Lagen in vier vollbesetzte, unabhängige Lagen aufgetrennt werden konnten. Die notwendige Verschiebung des Ursprungs in die Gleitspiegelebene wurde so vollzogen, daß dem $\text{Tl}(1)$ -Atom die frei wählbaren Koordinaten $x, z = 0$ zukamen,

die dann im Verlaufe der weiteren Verfeinerung auf diesem Wert festgehalten wurden. Nach dieser Korrektur ließ sich die Struktur mühelos vorerst mit isotropen Temperaturfaktoren bis 11 % verfeinern. Nach Einführung von anisotropen Temperaturfaktoren und unter Berücksichtigung der anomalen Streubeiträge (Tl: $\Delta f'' = -3,556$, $\Delta f''' = 9,659$; Sb: $\Delta f'' = -0,816$, $\Delta f''' = 1,546$) sank der R -Wert in der Folge auf 7 % für alle beobachteten Reflexe. Eine abschließende Differenzfouriersynthese zeigte nur noch kleine Maxima von $5\text{e}\text{\AA}^{-3}$ in der Nähe der beiden Thalliumlagen.

Die Atomformfaktoren wurden den International Tables for X-ray Crystallography Vol. IV (1974) entnommen. Alle Berechnungen und Zeichnungen wurden mit dem Programmsystem KRIPROG (Engel, 1975) durchgeführt.

Beschreibung der Struktur

Die Atomparameter und Temperaturfaktoren sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. In Tabelle 3 sind die Hauptachsen der Vibrationsellipsoide und in den Tabellen 4 und 5 sind die Bindungslängen und -winkel angegeben.

In Parapierrotit treten als strukturbestimmende Baueinheiten unendliche, gewellte Doppelschichten der Zusammensetzung $\infty_2[\text{Sb}_5\text{S}_8]$ auf, die parallel (101) angeordnet sind (siehe Abb. 3).

In dieser Struktur konnte erstmals eine unendliche, netzartige Verknüpfung der Antimon-Koordinationspolyeder nachgewiesen werden. Nach der Klassifikation der Sulfosalze von Nowacki (1969, 1970) gehört Parapierrotit zur Gruppe Va_3 . Abbildung 4 zeigt einen Ausschnitt aus einer Doppelschicht. Werden nur Antimon-Schwefel-Abstände kleiner als $2,8\text{ \AA}$ berücksichtigt, so bilden die Antimon-Koordinationspolyeder einen unendlichen, netzartigen Verband. Dabei treten 22-, 16-, 6- und 4-gliedrige Ringe auf.

Zwischen den n -Gleitspiegelebenen zeigt die Doppelschicht eine deformierte NaCl-Struktur. Die Antimonatome besitzen oktaedrische Umgebung durch sechs Schwefelatome, wobei jedoch immer drei, vier oder fünf deutlich kürzere Abstände zeigen. Bei jedem Oktaeder liegt eine Ecke in einer benachbarten Doppelschicht. Der kürzeste Sb-S-Abstand zwischen zwei Doppelschichten beträgt $3,37\text{ \AA}$. Die mittlere Dicke der Doppelschicht beträgt $2,50\text{ \AA}$. Benachbarte Doppelschichten passen jedoch nicht aufeinander, so daß keine Fortsetzung der NaCl-Struktur zustande kommt. Der mittlere Abstand zwischen den Doppelschichten beträgt $3,08\text{ \AA}$. Entlang den n -Gleitspiegelebenen wird die NaCl-Struktur gestört und die Doppelschicht wird geknickt. In diesen Zonen lagern sich die Thalliumatome ein, welche die Schichten miteinander verbinden. Dem Thallium kommt formal die Ladung $+1$ zu. Parallel zu den Schichten konnte eine mäßige Spaltbarkeit beobachtet werden.

Tl(1) ist von neun Schwefelatomen in Abständen von $3,23 - 3,70\text{ \AA}$ umgeben. Das Koordinationspolyeder ist ein deformiertes trigonales Prisma

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

Atome	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	$2\beta_{12}$	$2\beta_{13}$	$2\beta_{23}$
Tl(1)	0	0,44263(8)	0	0,0106(2)	0,00150(3)	0,0083(2)	-0,0002(1)	0,0017(3)	-0,0015(1)
Tl(2)	-0,1945(2)	0,05391(7)	0,7356(2)	0,0115(2)	0,00122(3)	0,0059(1)	-0,0016(1)	-0,0032(3)	-0,0010(1)
Sb(1)	0,0887(2)	0,2272(1)	0,2904(2)	0,0035(2)	0,00147(5)	0,0029(2)	-0,0011(2)	-0,0010(3)	0,0001(2)
Sb(2)	0,4281(2)	0,3514(1)	0,2616(2)	0,0044(2)	0,00064(4)	0,0038(2)	-0,0001(2)	-0,0002(3)	0,0001(1)
Sb(3)	0,0232(3)	0,4541(1)	0,4477(3)	0,0077(3)	0,00120(5)	0,0044(2)	0,0005(2)	-0,0012(4)	0,0013(2)
Sb(4)	-0,2579(2)	0,2876(1)	0,5429(2)	0,0039(2)	0,00069(4)	0,0029(2)	-0,0002(2)	-0,0012(3)	-0,0002(1)
Sb(5)	0,1306(2)	0,2139(1)	0,7328(2)	0,0034(2)	0,00100(4)	0,0045(2)	0,0004(2)	0,0006(3)	0,0003(2)
Sb(6)	-0,1960(3)	0,2621(1)	0,9846(2)	0,0050(2)	0,00085(4)	0,0033(2)	-0,0004(2)	-0,0002(3)	-0,0005(2)
Sb(7)	-0,5830(2)	0,3721(1)	0,7866(2)	0,0038(2)	0,00076(4)	0,0037(2)	0,0000(2)	0,0001(3)	-0,0005(2)
Sb(8)	0,4939(2)	0,1271(1)	0,4659(2)	0,0048(2)	0,00064(4)	0,0036(2)	-0,0003(2)	0,0008(3)	-0,0006(1)
Sb(9)	0,7950(3)	0,0445(1)	0,1986(2)	0,0041(2)	0,00085(4)	0,0043(2)	-0,0001(2)	0,0001(3)	0,0002(2)
Sb(10)	0,4300(3)	0,1493(1)	0,0284(3)	0,0039(2)	0,00106(5)	0,0052(2)	0,0002(2)	-0,0030(4)	0,0001(2)
S(1)	0,2921(9)	0,2778(4)	0,4634(8)	0,0024(8)	0,0008(2)	0,0026(6)	-0,0006(6)	0,003(1)	-0,0001(6)
S(2)	0,2447(9)	0,2917(4)	0,0804(8)	0,0029(8)	0,0012(2)	0,0010(6)	-0,0004(6)	-0,002(1)	-0,0017(6)
S(3)	0,2739(8)	0,1097(3)	0,2732(7)	0,0030(7)	0,0002(1)	0,0011(5)	0,000(5)	-0,001(1)	0,0003(4)
S(4)	-0,0412(9)	0,1657(4)	0,5334(8)	0,0050(9)	0,0005(1)	0,0017(6)	-0,0014(6)	0,000(1)	0,0000(5)
S(5)	-0,1073(8)	0,3419(4)	0,3291(9)	0,0021(7)	0,0005(1)	0,0035(7)	-0,0007(5)	0,000(1)	0,0012(5)
S(6)	0,2640(10)	0,4607(4)	0,2831(9)	0,0038(9)	0,0006(1)	0,0041(8)	0,0012(6)	-0,002(1)	-0,0005(6)
S(7)	-0,0427(10)	0,3225(4)	0,7310(8)	0,0057(9)	0,0004(1)	0,0022(6)	-0,0001(6)	-0,002(1)	-0,0005(5)
S(8)	-0,3960(9)	0,4013(4)	0,5866(8)	0,0021(7)	0,0005(1)	0,0032(2)	0,0009(5)	0,005(1)	0,0002(5)
S(9)	-0,0094(10)	0,1603(4)	0,9460(8)	0,0062(10)	0,0004(1)	0,0014(6)	-0,0009(6)	0,001(1)	0,0000(5)
S(10)	-0,4062(11)	0,2251(4)	0,8081(8)	0,0072(11)	0,0008(2)	0,0015(6)	-0,0028(7)	-0,001(1)	-0,0013(6)
S(11)	-0,3545(10)	0,1972(4)	1,1942(8)	0,0048(9)	0,0006(1)	0,0028(7)	-0,0019(6)	0,002(1)	-0,0003(5)
S(12)	-0,4024(12)	0,4026(4)	0,9942(10)	0,0070(11)	0,0007(2)	0,0047(8)	0,0000(7)	-0,001(1)	0,0008(6)
S(13)	-0,6913(10)	0,4942(4)	0,7830(9)	0,0038(8)	0,0006(2)	0,0044(8)	-0,0008(6)	-0,002(1)	-0,0011(6)
S(14)	0,6299(11)	0,0156(4)	0,4138(9)	0,0066(10)	0,0003(1)	0,0032(7)	0,0010(6)	-0,005(1)	-0,0015(5)
S(15)	0,3533(11)	0,0817(4)	0,6872(8)	0,0088(11)	0,0004(1)	0,0009(6)	-0,0016(7)	0,000(1)	-0,0006(5)
S(16)	0,5744(9)	0,0351(4)	0,0105(9)	0,0019(7)	0,0008(1)	0,0043(8)	-0,0008(6)	0,000(1)	-0,0008(6)

Tabelle 3. Achsenlängen und Richtungscosinus der Temperaturellipsoide in Parapierrotit bezogen auf die Achsen a , b , c^*

Atom	B_{isotr}	Achse	B	$\cos \alpha_1$	$\cos \alpha_2$	$\cos \alpha_3$
Tl(1)	2,59 Å ²	1	2,71	0,917	0,259	-0,304
		2	1,92	-0,054	0,835	0,548
		3	3,14	0,395	-0,486	0,779
Tl(2)	2,27	1	3,48	0,859	-0,347	-0,378
		2	1,52	0,028	0,768	-0,640
		3	1,82	0,512	0,539	0,669
Sb(1)	1,32	1	0,73	0,792	0,186	0,582
		2	2,15	-0,277	0,958	0,070
		3	1,07	-0,545	-0,216	0,810
Sb(2)	1,13	1	1,12	0,894	-0,110	0,434
		2	0,96	0,149	0,987	-0,057
		3	1,30	-0,422	0,116	0,899
Sb(3)	1,77	1	2,12	0,921	0,385	-0,050
		2	2,14	-0,279	0,745	0,606
		3	1,05	0,271	-0,545	0,794
Sb(4)	1,01	1	1,22	0,776	-0,039	-0,630
		2	1,06	-0,137	0,964	-0,229
		3	0,75	0,616	0,263	0,743
Sb(5)	1,29	1	0,86	0,984	-0,174	-0,025
		2	1,60	0,155	0,790	0,593
		3	1,40	-0,083	-0,587	0,805
Sb(6)	1,22	1	1,30	0,749	0,390	-0,536
		2	1,44	-0,589	0,763	-0,268
		3	0,93	0,305	0,516	0,801
Sb(7)	1,13	1	0,99	0,829	0,412	0,378
		2	1,03	-0,557	0,676	0,483
		3	1,36	-0,057	-0,611	0,790
Sb(8)	1,13	1	1,15	0,770	0,230	-0,595
		2	0,85	0,112	0,870	0,481
		3	1,39	0,628	-0,437	0,644
Sb(9)	1,26	1	1,06	0,981	0,190	0,048
		2	1,25	-0,149	0,883	-0,444
		3	1,47	-0,126	0,429	0,895
Sb(10)	1,45	1	0,78	0,879	-0,094	0,468
		2	1,59	0,087	0,996	0,036
		3	1,98	-0,470	0,010	0,883
S(1)	0,89	1	0,28	0,806	0,158	-0,571
		2	1,33	-0,448	0,792	-0,413
		3	1,06	0,387	0,589	0,709
S(2)	0,97	1	0,87	0,946	-0,108	-0,307
		2	1,99	-0,002	0,941	-0,338
		3	0,04	0,325	0,320	0,890

Tabelle 3. (Fortsetzung)

Atom	B_{isotr}	Achse	B	$\cos \alpha_1$	$\cos \alpha_2$	$\cos \alpha_3$
S(3)	0,51 Å ²	1	0,85 Å ²	0,949	-0,044	-0,313
		2	0,43	0,240	0,743	0,624
		3	0,24	0,205	-0,668	0,716
S(4)	0,85	1	1,55	0,883	-0,468	-0,024
		2	0,45	0,469	0,880	0,080
		3	0,56	-0,016	-0,082	0,996
S(5)	0,84	1	0,39	0,721	0,645	-0,252
		2	0,64	-0,656	0,518	-0,548
		3	1,47	-0,223	0,561	0,797
S(6)	1,10	1	0,96	0,373	0,630	0,681
		2	0,57	-0,727	0,655	-0,207
		3	1,77	-0,576	-0,418	0,702
S(7)	0,92	1	1,59	0,953	0,020	-0,302
		2	0,40	0,164	0,803	0,573
		3	0,76	0,254	-0,596	0,762
S(8)	0,75	1	0,02	0,820	-0,308	-0,483
		2	0,74	0,116	0,915	-0,387
		3	1,50	0,561	0,261	0,785
S(9)	0,92	1	1,72	0,961	-0,246	0,127
		2	0,59	0,202	0,937	0,284
		3	0,44	-0,189	-0,247	0,950
S(10)	1,23	1	2,52	0,808	-0,587	0,038
		2	1,09	0,473	0,610	-0,636
		3	0,07	0,350	0,532	0,771
S(11)	1,03	1	1,79	0,761	-0,572	0,305
		2	0,45	0,637	0,749	-0,183
		3	0,84	-0,124	0,334	0,934
S(12)	1,48	1	1,96	0,845	-0,172	-0,507
		2	0,95	-0,095	0,884	-0,457
		3	1,52	0,527	0,434	0,731
S(13)	1,10	1	1,18	0,743	-0,664	0,079
		2	0,42	0,560	0,683	0,470
		3	1,71	-0,366	-0,305	0,879
S(14)	1,12	1	2,50	0,780	0,284	-0,558
		2	0,18	0,139	0,791	0,596
		3	0,68	0,611	-0,543	0,577
S(15)	1,08	1	2,42	0,960	-0,268	0,075
		2	0,63	0,274	0,861	-0,429
		3	0,20	0,050	0,433	0,900
S(16)	1,02	1	0,41	0,957	0,290	0,018
		2	1,02	-0,242	0,760	0,603
		3	1,63	0,162	-0,582	0,797

Tabelle 4. Abstände in Parapierrotit

Tl(1)–S(8) _{1,2}	3,235(7) Å	Tl(2)–S(4) ₁	3,126(7) Å
S(13) _{1,2}	3,279(8)	S(9) ₁	3,154(7)
S(6) _{1,3}	3,283(8)	S(16) ₇	3,187(8)
S(6) ₁	3,301(8)	S(3) ₉	3,205(7)
S(12) ₄	3,349(9)	S(14) ₃	3,285(8)
S(7) ₄	3,382(7)	S(14) ₉	3,323(8)
S(13) ₆	3,384(8)	S(16) ₉	3,492(8)
S(2) ₁	3,597(8)	S(15) ₃	3,712(9)
S(5) ₁	3,695(8)		
Mittel	3,389	Mittel	3,311
Sb(1)–S(1) ₁	2,440(8) Å	Sb(2)–S(2) ₁	2,465(8) Å
S(2) ₁	2,637(8)	S(6) ₁	2,516(8)
S(3) ₁	2,738(7)	S(1) ₁	2,595(8)
S(4) ₁	2,745(7)		
S(5) ₁	2,764(7)		
Mittel	2,665	Mittel	2,525
Sb(3)–S(13) _{1,2}	2,465(8) Å	Sb(4)–S(7) ₁	2,489(8) Å
S(6) ₁	2,498(8)	S(8) ₁	2,512(7)
S(5) ₁	2,634(8)	S(5) ₁	2,552(8)
S(12) _{1,2}	2,875(9)		
Mittel	2,618	Mittel	2,518
Sb(5)–S(4) ₁	2,429(8) Å	Sb(6)–S(10) ₁	2,404(8) Å
S(9) ₁	2,500(8)	S(9) ₁	2,520(8)
S(7) ₁	2,532(8)	S(11) ₁	2,647(8)
		S(7) ₁	2,896(8)
Mittel	2,487	Mittel	2,617
Sb(7)–S(12) ₁	2,416(9) Å	Sb(8)–S(3) ₁	2,475(7) Å
S(8) ₁	2,467(7)	S(14) ₁	2,481(8)
S(13) ₁	2,527(8)	S(15) ₁	2,500(8)
Mittel	2,470	Mittel	2,485
Sb(9)–S(16) ₁	2,433(8) Å	Sb(10)–S(11) ₆	2,447(8) Å
S(14) ₁	2,466(8)	S(16) ₁	2,514(8)
S(15) _{1,0}	2,499(8)	S(3) ₁	2,702(7)
		S(10) ₆	2,844(8)
Mittel	2,466	Mittel	2,627
S(1)–Sb(1) ₁	2,440(8) Å	S(2)–Sb(2) ₁	2,465(8) Å
Sb(2) ₁	2,595(8)	Sb(1) ₁	2,637(8)
		Tl(1) ₁	3,597(8)
S(3)–Sb(8) ₁	2,475(7) Å	S(4)–Sb(5) ₁	2,429(8) Å
Sb(10) ₁	2,702(7)	Sb(1) ₁	2,745(8)
Sb(1) ₁	2,738(7)	Tl(2) ₁	3,126
Tl(2) _{1,0}	3,205(7)		

Tabelle 4. (Fortsetzung)

S(5)–Sb(4) ₁	2,552(8) Å	S(6)–Sb(3) ₁	2,498(8) Å
Sb(3) ₁	2,634(8)	Sb(2) ₁	2,516(8)
Sb(1) ₁	2,764(7)	Tl(1) ₁₁	3,283(8)
Tl(1) ₁	3,695(8)	Tl(1) ₁	3,301(8)
S(7)–Sb(4) ₄	2,489(8) Å	S(8)–Sb(7) ₁	2,467(7) Å
Sb(5) ₁	2,532(8)	Sb(4) ₁	2,512(7)
Sb(6) ₁	2,896(8)	Tl(1) ₁₄	3,235(7)
Tl(1) ₆	3,382(7)		
S(9)–Sb(5) ₁	2,500(8) Å	S(10)–Sb(6) ₁	2,404(8) Å
Sb(6) ₁	2,520(8)	Sb(10) ₇	2,844(8)
Tl(2) ₁	3,154(7)		
S(11)–Sb(10) ₇	2,447(8) Å	S(12)–Sb(7) ₁	2,416(9) Å
Sb(6) ₁	2,647(8)	Sb(3) ₁₄	2,875(9)
		Tl(1) ₅	3,349(9)
S(13)–Sb(3) ₁₄	2,465(8) Å	S(14)–Sb(9) ₁	2,466(8) Å
Sb(7) ₁	2,527(8)	Sb(8) ₁	2,481(8)
Tl(1) ₁₄	3,279(8)	Tl(2) ₂	3,285(8)
Tl(1) ₇	3,384(8)	Tl(2) ₁₀	3,323(8)
S(15)–Sb(9) ₉	2,499(8) Å	S(16)–Sb(9) ₁	2,433(8) Å
Sb(8) ₁	2,500(8)	Sb(10) ₁	2,514(8)
		Tl(2) ₆	3,187(8)
		Tl(2) ₁₀	3,492(8)
Symmetrieoperationen:			
1: x, y, z	2: $x + 1, y, z$	3: $x - 1, y, z$	
4: $x, y, z - 1$	5: $x, y, z + 1$	6: $x + 1, y, z - 1$	
7: $x - 1, y, z - 1$	8: $\frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$	9: $x - \frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$	
10: $\frac{1}{2} + x, \bar{y}, z - \frac{1}{2}$	11: $\frac{1}{2} + x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$	12: $\frac{1}{2} + x, 1 - y, z - \frac{1}{2}$	
13: $x - \frac{1}{2}, 1 - y, z - \frac{1}{2}$	14: $x - \frac{1}{2}, 1 - y, \frac{1}{2} + z$		

mit drei zusätzlichen Schwefelatomen, die senkrecht zu den Prismenflächen stehen. Dieser Typ von Koordinationspolyeder ist bei Bleiatomen sehr verbreitet (Edenharter, 1976). Für Thalliumatome konnte dieser Typ vor kurzem auch im Sulfosalz $\text{Tl}_8\text{Pb}_4\text{Sb}_{21}\text{As}_{19}\text{S}_{68}$ festgestellt werden (Nagl, 1979). Tl(2) ist von acht Schwefelatomen in Abständen von 3,12–3,71 Å umgeben. Das Koordinationspolyeder entspricht demjenigen von Tl(1), nur fehlt eines der zusätzlichen Schwefelatome senkrecht zu einer Prismenfläche.

Dieser Typ von Koordinationspolyeder wurde ebenfalls in der Struktur von Imhofit festgestellt (Divjakovic und Nowacki, 1976). Die Antimonatome befinden sich in einer mehr oder weniger deformierten Oktaederumgebung, doch zeigen sie immer drei, vier oder fünf nächste Nachbarn. Sb(1) ist von

Tabelle 5. Bindungswinkel der Antimonatome in Parapierrotit

$\text{S}(1)_1$	– Sb(1)	– $\text{S}(2)_1$	86,7(2) ^o
$\text{S}(1)_1$	–	– $\text{S}(3)_1$	90,8(2)
$\text{S}(1)_1$	–	– $\text{S}(4)_1$	85,9(2)
$\text{S}(1)_1$	–	– $\text{S}(5)_1$	88,4(2)
$\text{S}(2)_1$	–	– $\text{S}(3)_1$	94,5(2)
$\text{S}(2)_1$	–	– $\text{S}(4)_1$	172(2)
$\text{S}(2)_1$	–	– $\text{S}(5)_1$	90,0(2)
$\text{S}(3)_1$	–	– $\text{S}(4)_1$	84,8(2)
$\text{S}(3)_1$	–	– $\text{S}(5)_1$	175(2)
$\text{S}(4)_1$	–	– $\text{S}(5)_1$	90,6(2)
$\text{S}(2)_1$	– Sb(2)	– $\text{S}(6)_1$	98,0(2)
$\text{S}(2)_1$	–	– $\text{S}(1)_1$	87,1(2)
$\text{S}(6)_1$	–	– $\text{S}(1)_1$	99,9(2)
$\text{S}(13)_{12}$	– Sb(3)	– $\text{S}(6)_1$	99,6(2)
$\text{S}(13)_{12}$	–	– $\text{S}(5)_1$	80,0(2)
$\text{S}(13)_{12}$	–	– $\text{S}(12)_{12}$	80,4(2)
$\text{S}(6)_1$	–	– $\text{S}(5)_1$	96,3(2)
$\text{S}(6)_1$	–	– $\text{S}(12)_{12}$	82,7(2)
$\text{S}(5)_1$	–	– $\text{S}(12)_{12}$	160,0(5)
$\text{S}(7)_1$	–	– $\text{S}(8)_1$	87,6(2)
$\text{S}(7)_1$	–	– $\text{S}(5)_1$	93,8(2)
$\text{S}(8)_1$	–	– $\text{S}(5)_1$	89,0(2)
$\text{S}(4)_1$	– Sb(5)	– $\text{S}(9)_1$	98,7(2)
$\text{S}(4)_1$	–	– $\text{S}(7)_1$	90,7(2)
$\text{S}(9)_1$	–	– $\text{S}(7)_1$	94,9(2)
$\text{S}(10)_1$	– Sb(6)	– $\text{S}(9)_1$	95,0(2)
$\text{S}(10)_1$	–	– $\text{S}(11)_1$	89,2(2)
$\text{S}(10)_1$	–	– $\text{S}(7)_1$	84,6(2)
$\text{S}(9)_1$	–	– $\text{S}(11)_1$	92,0(2)
$\text{S}(9)_1$	–	– $\text{S}(7)_1$	86,1(2)
$\text{S}(11)_1$	–	– $\text{S}(7)_1$	173(2)
$\text{S}(12)_1$	– Sb(7)	– $\text{S}(8)_1$	98,3(2)
$\text{S}(12)_1$	–	– $\text{S}(13)_1$	88,9(2)
$\text{S}(8)_1$	–	– $\text{S}(13)_1$	89,8(2)
$\text{S}(3)_1$	– Sb(8)	– $\text{S}(14)_1$	93,4(2)
$\text{S}(3)_1$	–	– $\text{S}(15)_1$	100,4(2)
$\text{S}(14)_1$	–	– $\text{S}(15)_1$	93,6(2)
$\text{S}(16)_1$	– Sb(9)	– $\text{S}(14)_1$	97,6(2)
$\text{S}(16)_1$	–	– $\text{S}(15)_1$	91,9(2)
$\text{S}(14)_1$	–	– $\text{S}(15)_1$	85,3(2)
$\text{S}(11)_6$	– Sb(10)	– $\text{S}(16)_1$	93,0(2)
$\text{S}(11)_6$	–	– $\text{S}(3)_1$	87,0(2)
$\text{S}(11)_6$	–	– $\text{S}(10)_6$	83,9(2)
$\text{S}(16)_1$	–	– $\text{S}(3)_1$	91,9(2)
$\text{S}(16)_1$	–	– $\text{S}(10)_6$	100,5(2)
$\text{S}(3)_1$	–	– $\text{S}(10)_6$	165,0(6)

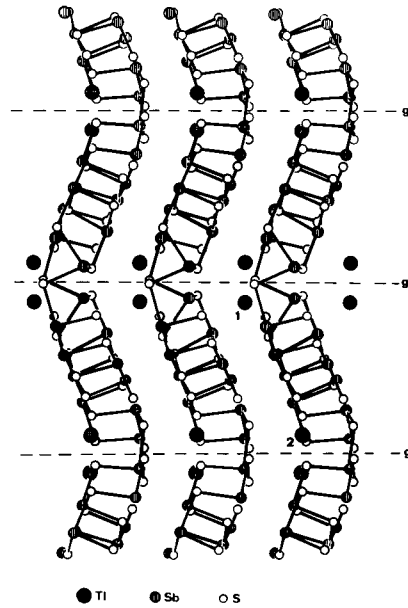


Abb. 3. Projektion der Kristallstruktur von Parapierrotit parallel $[101]$

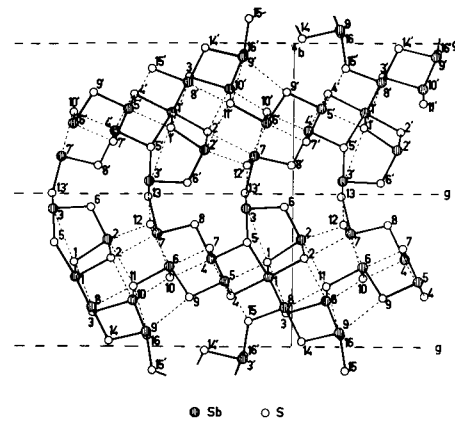


Abb. 4. Aufsicht auf einen Ausschnitt eines unendlichen Sb_5S_8 -Netztes in Parapierrotit

fünf nächsten Schwefelatomen koordiniert. Vier bilden eine planare tetragonale Koordination mit Abständen zwischen $2,63 - 2,76 \text{ \AA}$. Das Fünfte mit dem kürzesten Abstand von $2,44 \text{ \AA}$ steht senkrecht darauf. Ihm gegenüber in einer benachbarten Doppelschicht im Abstand von $3,45 \text{ \AA}$ liegt das sechste Schwefelatom, das die Oktaederumgebung abschließt. Ein ähnlicher Koordinationstyp konnte auch in Livingstonit (Srikrishnan und Nowacki, 1975)

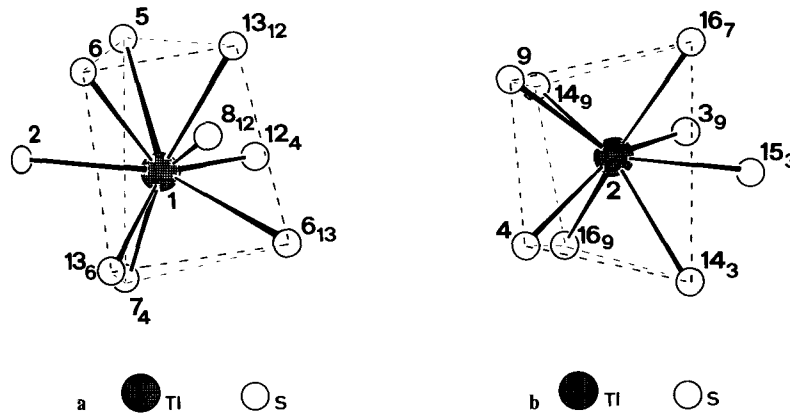


Abb. 5. a Neunerkoordination des Thalliumatoms Tl(1). b Achterkoordination des Thalliumatoms Tl(2)

und Plagionit (Cho und Wuensch, 1974) beobachtet werden. Die übrigen Antimonatome besitzen die typisch trigonal pyramidale Koordination von drei Schwefelatomen in Abständen zwischen 2,40–2,70 Å. Der mittlere S–Sb–S Winkel beträgt $93,3^\circ$.

Sb(3), Sb(6) und Sb(10) besitzen zusätzlich ein relativ nahes viertes Schwefelatome in Abständen zwischen 2,84–2,90 Å. Weitere Schwefelatome in Abständen zwischen 2,95–3,70 Å schließen die teilweise stark deformierte oktaedrische Umgebung ab.

Die Schwefelatome liegen teils in oktaedrischer teils in tetraedrischer Umgebung, wobei die entsprechenden Koordinationspolyeder stark deformiert sind und jeweils zwei, drei oder vier nächste Nachbarn auszeichnen.

Ich bin meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. W. Nowacki für seine stetige Unterstützung sehr dankbar. Herrn Dr. A. Edenharter bin ich für die Überlassung der synthetischen Parapierrotitkristalle, Frau R. Laeri und Herrn M. Künzi für die Hilfe bei der Ausarbeitung des Manuskriptes sehr zu Dank verpflichtet.

Literatur

- Alcock, N. W.: Proceedings of the 1969 International Summer School on Crystallographic Computing. p. 271–278. Kopenhagen: Munksgaard 1970
 Cho, S.-A., Wuensch, B. J.: Z. Kristallogr. **139**, 351–378 (1974)
 Divjakovic, V., Nowacki, W.: Z. Kristallogr. **144**, 323–333 (1976)
 Edenharter, A.: Schweiz. Min. Petr. Mitt. **56**, 195–217 (1976)
 Edenharter, A., Peters, Tj.: Z. Kristallogr. (im Druck)
 Engel, P., Nowacki, W.: Z. Kristallogr. **134**, 180–195 (1971)
 Engel, P.: Z. Kristallogr. **142**, 456 (1975)

- Hamilton, W. C., Rollet, J. S., Sparks, R. A.: *Acta Crystallogr.* **18**, 129–130 (1965)
Howells, R. G.: *Acta Crystallogr.* **3**, 366–369 (1950)
Ibers, J. A., Hamilton, W. C.: *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, p. 71.
Birmingham: The Kynoch Press 1974
Johan, Z., Picot, P., Hak, J., Kvacek, M.: *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* **22**, 200–210 (1975)
Nagl, A.: *Z. Kristallogr.* **150**, 85–106 (1979)
Nowacki, W.: *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* **49**, 109–156 (1969)
Nowacki, W.: *Acta Crystallogr.* **B26**, 286–289 (1970)
Srikrishnan, T., Nowacki, W.: *Z. Kristallogr.* **141**, 174–192 (1975)