

Fortschritte auf dem Gebiete der Kristallchemie der Sulfosalze

Autor(en): **Edenharter, Andreas**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **56 (1976)**

Heft 2

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-43685>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

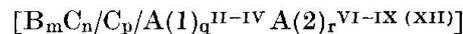
Fortschritte auf dem Gebiete der Kristallchemie der Sulfosalze *)

Von *Andreas Edenharter*, Bern **)

Mit 1 Figur und 1 Tabelle im Text und 1 Anhang mit Tabellen

Abstract

Many attempts have been made to classify the complex structures of sulfosalts. For the three most important classifications HELLNER (1958), TAKÉUCHI and SADANAGA (1969) and NOWACKI (1969) a short description is given. All known sulfosalts are classified according to NOWACKI's classification and detailed tables of interatomic distances and bond angles are given. A sulfosalt is regarded as having the general structural formula



Only mono- or divalent A(1)- and A(2)-metal atoms are found, where the A(1)-atoms have low (2 to 4) coordination numbers, while A(2) represents metal atoms with coordination numbers in the range 6 to 9 and 12. As A(1)-atoms we have with the c. n. = 2: Ag, Hg, Tl, c. n. = 3: Ag, Cu, Hg (?), c. n. = 4: Ag, Cu, Zn, Hg. The A(2)-atoms are: with c. n. = 6: Pb, Hg, Mn, Fe, Co, Ni, (Sb, Bi), c. n. = 7: Pb, Tl, c. n. = 8: Pb, Tl, c. n. = 9: Pb, c. n. = 12: Tl. The coordination polyhedra are described in detail; the Δx values are also given (differences of electronegativities).

The $B_m C_n$ unit [B = As, Sb, Bi and C = S (Se, Te)] represents the structural network formed by the BS_3 -pyramids or BS_4 -tetrahedra. The AsS_3 -pyramids as well as the AsS_4 -tetrahedra are very regular. Sb usually has a trigonal pyramidal coordination; no regular tetrahedron is found till now. In one case Sb is coordinated by three S in a planar way. In some sulfosalts Sb may have a (3+2) coordination, forming a tetragonal pyramid, more or less distorted. The common Bi-coordination polyhedron is the trigonal pyramid; but the (3+2) tetragonal pyramid also occurs. In some synthetic Cu-Bi-sulfosalts a part of the Bi-atoms built up very regular octahedra, while the other part is trigonal pyramidal coordinated.

*) Mitteilung Nr. 299, Teil 89 über Sulfide und Sulfosalze. – Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre der Universität Bern, CH-3012 Bern, Sahlstrasse 6. – Mit dem Eduard-Adolf-Stein-Preis der Universität Bern 1976 ausgezeichnete Preisarbeit.

**) Abt. für Kristallographie und Strukturlehre, Universität, Sahlstrasse 6, CH-3012 Bern.

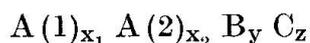
INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	196
2.	Die Klassifikationen der Sulfosalze	197
2.1.	Die Klassifikation von HELLNER	197
2.2.	Die Klassifikation von TAKÉUCHI und SADANAGA	198
2.3.	Die Klassifikation von NOWACKI	199
3.	Auswertung der Tabellen	200
3.1.	A(1)-Metallatome	200
3.2.	A(2)-Metallatome	201
3.3.	Die B-Atome	202
3.3.1.	Die As-Pyramiden/-Tetraeder	202
3.3.2.	Die Sb-Pyramiden	202
3.3.3.	Die Bi-Pyramiden	203
4.	Zusammenfassung	203
	Anhang: Tabellen	204

1. Einleitung

Schwefel, ein in der Natur weitverbreitetes und technisch wichtiges Element, kommt als Verbindung im wesentlichen in drei Mineralgruppen vor, den Sulfiden, Sulfosalzen und Sulfaten. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit den Sulfosalzen, im besonderen mit Fortschritten auf dem Gebiet der Kristallchemie dieser interessanten Verbindungen.

Es sei deshalb kurz der Begriff «Sulfosalz» definiert. Nach W. NOWACKI (1969/69) [1] können die Sulfosalze in weiterem Sinne durch die allgemeine Formel



beschrieben werden. Dabei bedeutet B = As, Sb, Bi und C = S(Se, Te), während mit A(1) Metalle mit einer Koordinationszahl II, III oder IV und mit A(2) solche mit einer Koordinationszahl VI–IX und XII bezeichnet werden.

Es wurden bis jetzt die folgenden A(1, 2)-Metalle gefunden:

- | | |
|------|--|
| A(1) | (KZ II) = Ag, Hg, Tl |
| | (KZ III) = Ag, Cu, Hg (?) |
| | (KZ IV) = Ag, Cu, Zn, Hg |
| A(2) | (KZ VI) = Pb, Hg, Mn, Fe, Co, Ni, (Sb, Bi) |
| | (KZ VII) = Pb, Tl |
| | (KZ VIII) = Pb, Tl |
| | (KZ IX) = Pb |
| | (KZ XII) = Tl |

Auffallend ist, dass bis jetzt nur 1- und 2wertige A (1, 2)-Teilchen angetroffen wurden.

Unter Berücksichtigung der Valenzregel kann man die Sulfosalze in zwei Gruppen einteilen:

- a) Sulfosalze in engerem Sinne; bei ihnen ist die Valenzregel erfüllt, und
- b) komplexe Sulfide, bei denen sie nicht erfüllt ist.

Da es äusserst bequem und nützlich ist, ein Einteilungsprinzip zu haben, nach dem man die in der Natur gefundenen und in neuerer Zeit auch synthetisch hergestellten Sulfosalze einordnen kann – man denke vergleichsweise an die Systematik der Silikate –, erstaunt es nicht, dass schon sehr früh durch GRUNER (1929) [2], V. M. GOLDSCHMIDT und W. HOFMANN (1933–1935) [3] an einer Klassifikation gearbeitet wurde. 1943 schlug BERRY [4] eine Systematik auf Grund der Gitterabmessungen vor. (Weitere Literatur zu älteren Klassifikationen ist in der Arbeit von W. NOWACKI, 1969 [1], zusammengestellt.)

Die drei wichtigsten Klassifikationen seien in Folgendem kurz erläutert.

2. Die Klassifikationen der Sulfosalze

2.1. DIE KLASSIFIKATION VON HELLNER

1958 schlug HELLNER [5] ein strukturelles Einteilungsprinzip für Sulfide und Sulfosalze vor, das auf dichten Packungen der Schwefelatome beruht, in deren oktaedrischen und/oder tetraedrischen Lücken die A, B-Atome liegen.

Als Basis dient der sogenannte «Formelfaktor» $f_1^\Sigma = f_1^t + f_1^o$.

f_1^t ist das Verhältnis der Anzahl tetraedrisch koordinierter A, B-Atome zur Anzahl der S-Atome und

f_1^o ist das gleiche Verhältnis für die oktaedrisch koordinierten Atome.

Sind in einer Struktur mehrheitlich die oktaedrischen Lücken besetzt, so wird sie hauptsächlich vom f_1^o -Faktor bestimmt. Das gleiche gilt umgekehrt für den f_1^t -Faktor.

Man kann deshalb folgende Beziehungen aufstellen:

$$\left. \begin{array}{l} \text{für } f_1^o > f_1^t \quad \text{ist } f_1^{\text{St}} = f_1^o \\ \text{für } f_1^t > f_1^o \quad \text{ist } f_1^{\text{St}} = f_1^t \end{array} \right\} f_1^\Sigma = f_1^o + f_1^t$$

(wobei f_1^o maximal 2 und f_1^t maximal 1 sein kann).

Die Klassifikation enthält fünf Hauptgruppen, die in je drei Untergruppen entsprechend der Packung der S-Atome (h.d.P., k.d.P., irgendeine andere dichte Packung) aufgeteilt sind.

- I. Metallatome nur in tetraedrischen Lücken.
- II. Metallatome in tetraedrischen und oktaedrischen Lücken.
- III. Metallatome nur in oktaedrischen Lücken.
- IV. Metallatome in tetraedrischen und/oder oktaedrischen Lücken, wobei nur ein Teil der S-Atome in dichter Packung vorliegt.
- V. Strukturen, die in die Klassifikation nicht eingeordnet werden können.

Sieht man die Klassifikation etwas genauer durch, so kann man feststellen, dass ein erheblicher Anteil gut bekannter Strukturen zur Gruppe IV oder V gehört.

So gehören zum Beispiel zur Gruppe V die Strukturen von Proustit, Pyrrargyrit, Xanthokon und Pyrostilpnit. Beim Wittichenit (I) bilden die drei unabhängigen Cu-Atome eine flache pyramidale Dreierkonfiguration, das Bi ist trigonal pyramidal koordiniert.

Atome in einer tetraedrischen (oder auch oktaedrischen) Lücke können somit weniger Bindungen tätigen, ohne dass dies in der Klassifikation zum Ausdruck kommt. Damit gehen aber wichtige Details einer Struktur verloren.

2.2. DIE KLASSIFIKATION VON TAKÉUCHI UND SADANAGA

Das Strukturprinzip der Sulfosalze beruht nach TAKÉUCHI und SADANAGA (1969) [6] auf der räumlichen Beziehung zwischen den Koordinationspolyedern der A (1, 2)-Atome und den BS_3 -Pyramiden. An Stelle der Atomradien, die sich wegen der wechselnden Koordination der A (1, 2)-Atome nicht eindeutig angeben lassen, werden die Hauptquantenzahlen der Valenzelektronen als Ordnungsgrösse benutzt. Trägt man in einem Diagramm das Mittel der Hauptquantenzahlen \bar{n}_A gegen $\sum \bar{n}_A / \sum n_B$ auf, so lassen sich vier Gebiete erkennen, von denen ein jedes Strukturen des gleichen Bauschemas enthält.

- I. Kupferreiche Verbindungen, deren Struktur durch Verknüpfung von CuS_4 -Tetraedern allein oder mit BS_3 -Pyramiden charakterisiert ist.
- II. Sulfosalze mit einem hohen Silbergehalt.
- III. Bleireiche oder silberarme Strukturen, die mit dem Bleiglanztyp nahe verwandt sind.
- IV. Bleisulfosalze mit hohem Gehalt an B-Atom, für die der Grössenunterschied zwischen den Pb-Polyedern und den BS_3 -Pyramiden massgebend ist.

Eine ähnliche Darstellung findet sich bei TAKÉUCHI [7]. Seine Angabe (p. 412/3), dass Miargyrit, $AgSbS_2$, zur Gruppe II. mit $\varphi = 3$ gehört, ist unrichtig.

Die Klassifikation versagt, wenn ein Sulfosalz Übergangselemente als A (1, 2)-Atome enthält. So zum Beispiel wäre die Struktur von Samsonit, $MnAg_4Sb_2S_6$, durch eine Verknüpfung von A (1, 2)-Tetraedern charakterisiert. Dies ist nun keineswegs der Fall, wie die Strukturbestimmung gezeigt hat.

2.3. DIE KLASSIFIKATION VON NOWACKI (1969) [1]

Die Klassifikation basiert auf dem φ -Wert, der als Verhältnis der Zahl der Schwefel- zur Gesamtzahl der B-Atome gegeben ist:

$$\varphi = \frac{z}{y}$$

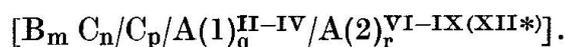
Bilden die B-Atome die Spitze einer gleichseitigen trigonalen Pyramide mit den S-Atomen als Basis (oder sind sie tetraedrisch von vier S umgeben), so lassen sich für einen gegebenen φ -Wert geometrisch-topologische Verknüpfungsmöglichkeiten der BS_3 -Pyramiden (bzw. BS_4 -Tetraeder) ableiten. Man erhält nach fallendem φ geordnet sechs Hauptgruppen.

Da die Tabellen am Ende dieser Arbeit nach diesem Einteilungsprinzip erstellt wurden, sei es hier angegeben.

Strukturelle Klassifikation der Sulfosalze

I. a	$\varphi > 4$	a ₁) isolierte oder verknüpfte a ₂) isolierte oder verknüpfte	BS_3 -Pyramiden mit zusätzlichen S BS_4 -Tetraeder mit zusätzlichen S
I. b	$\varphi = 4$	b ₁) isolierte oder verknüpfte b ₂) isolierte b ₃) verknüpfte	BS_3 -Pyramiden mit zusätzlichen S BS_4 -Tetraeder BS_4 -Tetraeder mit zusätzlichen S
I. c	$3 < \varphi < 4$	c ₁) isolierte oder verknüpfte c ₂) verknüpfte	BS_3 -Pyramiden mit zusätzlichen S BS_4 -Tetraeder (evtl. mit zusätzlichen S)
II.	$\varphi = 3$	a ₁) isolierte a ₂) verknüpfte a ₃) verknüpfte	BS_3 -Pyramiden BS_3 -Pyramiden mit zusätzlichen S BS_4 -Tetraeder (evtl. mit zusätzlichen S)
III.	$2 < \varphi < 3$	a ₁) zu endlichen Gruppen verknüpfte a ₂) zu endlichen Gruppen verknüpfte neben isolierten a ₃) zu unendlichen Ketten oder Spiralen (oder Ringen) verknüpfte a ₄) zu endlichen Gruppen verknüpfte	BS_3 -Pyramiden (evtl. mit zusätzl. S) BS_3 -Pyramiden (evtl. mit zusätzl. S) BS_3 -Pyramiden mit zusätzlichen S BS_4 -Tetraeder (evtl. mit zusätzlichen S)
IV.	$\varphi = 2$	a ₁) zu Ringen verknüpfte a ₂) zu endlichen Gruppen verknüpfte a ₃) zu unendlichen Ketten oder Spiralen BS_2 verknüpfte a ₄) zu unendlichen Ketten oder Spiralen B_yS_z verknüpfte a ₅) verknüpfte	BS_3 -Pyramiden BS_3 -Pyramiden (evtl. mit zusätzl. S) BS_3 -Pyramiden BS_3 -Pyramiden mit zusätzlichen S BS_4 -Tetraeder
V.	$1 < \varphi < 2$	a ₁) zu endlichen Gruppen verknüpfte a ₂) zu unendlichen Zweier-, Dreier-, ...-Ketten (Bändern) verknüpfte a ₃) zu unendlichen Netzen verknüpfte	BS_3 -Pyramiden (evtl. mit zusätzl. S) BS_3 -Pyramiden (evtl. mit zusätzl. S oder «angehängten» endlichen Baugruppen) BS_3 -Pyramiden (evtl. mit zusätzl. S)
VI.	$\varphi = 1$	a ₁) (B-Me)-, (B-B)-Bindungen vorhanden	Lässt man zu, dass von einem S-Atom drei kurze Bindungen ausgehen, so sind $BS_{3/3} = BS$ -Verbindungen möglich.

Die in der Einleitung gegebene Formel eines Sulfosalzes kann nun als allgemeine Strukturformel so geschrieben werden:



Der allgemeine Bau eines Sulfosalzes wird durch den $B_m C_n$ -Verband (mit eventuell vorhandenem zusätzlichem C_p) einerseits und durch die A(1)- und A(2)-Koordinationspolyeder andererseits bedingt.

3. Auswertung der Tabellen

3.1. A(1)-METALLATOME

Wie in der Einleitung schon angegeben, kommen als A(1)-Teilchen in Sulfosalzen Ag mit KZ von II bis IV, Cu mit KZ von III und IV, Zn mit KZ IV, sowie Tl mit KZ II und Hg mit KZ II und IV vor. Die 2er-Koordination ist leicht gewinkelt (Ausnahme: Tl^{II}), die 3er-Koordination ist eben oder eine flache trigonale Pyramide (Ausnahme: Ag^{III} in Aramayoit), und die 4er-Koordination ist ein mehr oder weniger stark deformiertes Tetraeder. Der Bindungscharakter ist kovalent.

Berechnet man die Δx -Werte gegenüber Schwefel ($\Delta x =$ Elektronegativitätsdifferenzen) nach PAULING [8], so findet man:

	Δx	Heteropolarer Anteil
Ag	0,6	9%
Cu	0,6	9%
Hg	0,6	9%
Tl	0,7	12%
Zn	0,9	18%

Die Zunahme des Abstandes A(1)–S beim Übergang zur nächsthöheren Koordinationszahl beträgt im Mittel für Ag 0,1 Å und für Cu 0,05 Å. Erhöht man die Koordinationszahl um eine Einheit, so wird beim Tl ($Tl^{II} \rightarrow Tl^{VII, VIII}$) der (Tl–S)-Abstand im Mittel um 0,05 Å grösser, beim Hg hingegen beträgt die Änderung im Mittel 0,14 Å ($Hg^{II} \rightarrow Hg^{IV}$) bzw. 0,17 Å ($Hg^{II} \rightarrow Hg^{VI}$).

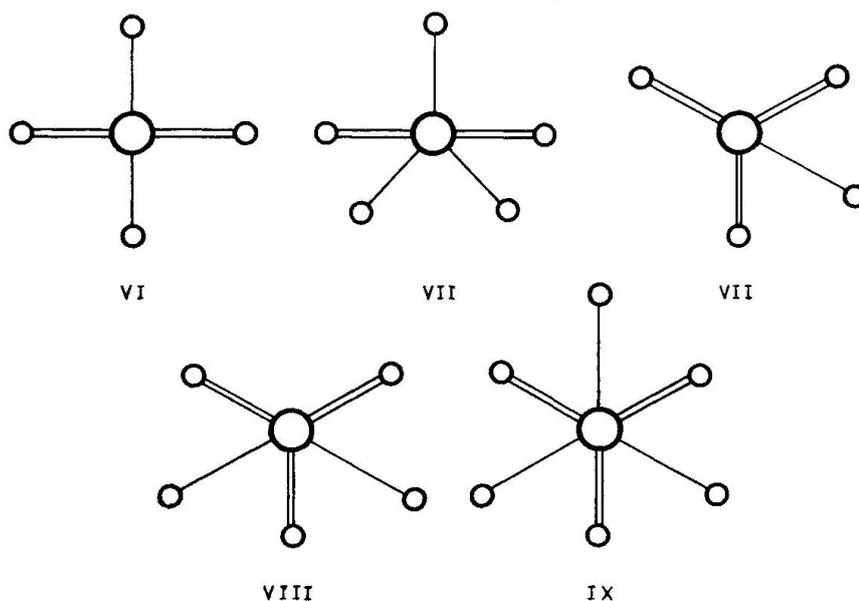
Die [S–A(1)–S]-Winkel bei der 2er-Koordination (ohne Tl^{II}) liegen bei 155,4° und 165,9°. Im Livingstonit beträgt der Winkel 180°.

*) Bis jetzt nur für Thallium in Galchait (21) gefunden.

3.2. DIE A(2)-METALLATOME

Während Mn, Fe, Co, Ni, Hg und (Sb, Bi) als A(2)-Teilchen nur als leicht deformierte Oktaeder in Sulfosalzen vorkommen, ist Pb VI- bis IX-fach von S-Atomen koordiniert.

Die idealisierten Koordinationspolyeder sind in einer Projektion dargestellt.



In 7er-Koordination baut das Blei zwei verschiedene Polyeder auf, nämlich ein Oktaeder mit aufgespaltenem Ende und ein trigonales Prisma mit einer Bindung ungefähr senkrecht auf einer Prismenseite. Werden noch eine oder zwei Bindungen senkrecht zu den anderen Prismenseiten getätigt, so kommt man zur 8er- oder 9er-Koordination. Darüber hinaus kann Blei auch eine sehr unregelmässige 8er-Koordination bilden, die man als Antiwürfel beschreiben kann (52, 54, 55, 56).

Thallium ist dem Blei im Koordinationsverhalten ähnlich. Es baut in 7er- und 8er-Koordination die gleichen Polyeder auf. Eine Besonderheit ist die 12er-Koordination des Tl beim Galchait, die durch einen Laves-Polyeder darstellbar ist.

Der Bindungscharakter ist auch bei den A(2)-Atomen überwiegend kovalent. Die Δx -Werte liegen zwischen 0,6 und 1,4 (Mn^{2+}), entsprechend einem heteropolaren Bindungsanteil von 9–26%.

Der relativ hohe ionische Bindungsanteil beim Mangan drückt sich offensichtlich in der geringen Deformation der Mn-Oktaeder im Samsonit aus. Durch Erhöhen der Koordinationszahl beim Blei um eine Einheit wird der (Pb-S)-Abstand im Mittel um 0,1 Å grösser (mit Ausnahme von KZ VIII \rightarrow KZ IX = 0,04 Å). Beim Tl beträgt die Änderung von VII \rightarrow VIII im Mittel 0,08 Å.

Im Unterschied zum Blei findet man bei allen Tl-As-Sulfosalzen einen (Tl-As)-Abstand von 3,5 Å; dies bedeutet, dass (Me-Me)-Bindungen nicht ausgeschlossen werden dürfen. Auch sind die (Tl-Tl)-Abstände (z. B. beim Vrbait: Tl-Tl = 3,75 Å) in der Regel deutlich kürzer als die (Pb-Pb)-Abstände (z. B. Bournonit, Seligmannit: Pb-Pb = 4,00–4,04 Å).

Da die oben dargestellten Koordinationspolyeder in den Strukturen mehr oder weniger stark deformiert sind, wurde in den Tabellen auf die Angabe der [S-(Pb, Tl)-S]-Winkel verzichtet.

3.3. DIE B-ATOME

Die B-Atome in den Sulfosalzen sind mit drei oder vier nächsten S-Atomen in Form einer trigonalen Pyramide oder eines Tetraeders koordiniert. Bis jetzt am intensivsten untersucht wurden die Arsensulfosalze.

3.3.1. Die As-Pyramiden/-Tetraeder

Der überwiegende Teil der bis jetzt untersuchten Arsensulfosalze baut mit drei S-Atomen trigonale Pyramiden auf. Die Pyramiden sind in der Regel nur leicht verzerrt; die Abweichung vom Mittel aller Winkel (= 98,0°) beträgt nur $\pm 2^\circ$. Die (As-S)-Abstände liegen im Mittel zwischen 2,26 Å und 2,36 Å (Mittel aller: 2,29 Å).

Der Δx -Wert beträgt 0,5, das entspricht einem heteropolaren Bindungsanteil von ca. 6%. Die (As-S)-Bindung ist demnach zu 94% kovalent.

Neben trigonalen Pyramiden kommt das As-Atom auch tetraedrisch koordiniert vor. Die Polyeder sind sehr regelmässig aufgebaut, so beträgt der mittlere Tetraederwinkel 109,0° (theoretischer Wert: 109,47°). In den Tabellen sind auch Verbindungen aufgeführt, bei denen das As nicht nur von S koordiniert wird.

3.3.2. Die Sb-Pyramiden

Im Gegensatz zum As sind beim Sb keine regelmässigen Tetraeder bekannt. Kommt Sb in 4er-Koordination vor, so sind es immer sehr stark verzerrte Tetraeder (z. B. Fülöppit: Tetraederwinkel 100,5°).

Wie das As ist auch das Sb trigonal pyramidal koordiniert. Die Pyramiden sind stärker verzerrt, beträgt doch die Abweichung vom mittleren (S-Sb-S)-Winkel (93,0°) ca. $\pm 3,5^\circ$. Die mittleren Abstände liegen zwischen 2,45 Å und 2,68 Å, bei einem Mittel aller von 2,52 Å. Der Δx -Wert beträgt 0,7; das entspricht einem heteropolaren Bindungsanteil von 12%. Das mag auch mit ein Grund dafür sein, dass man bei einigen Sb-Sulfosalzen eine (3 + 2)er-Koordination in Form einer tetragonalen Pyramide antrifft (siehe Tabelle Sb).

Im Aramoyit ist das Sb durch 3 nächste S-Atome nahezu planar koordiniert

(der mittlere [S-Sb-S]-Winkel beträgt $\sim 120^\circ$). Diese Koordination ist bei Bi-Atomen in Sulfosalzen neu.

3.3.3. Die Bi-Pyramiden

Obwohl in der Gruppe V des Periodensystems der metallische Charakter vom Phosphor zum Wismuth zunimmt und mit zunehmender Kernladungszahl die Elektronenübergänge auf den äusseren Schalen weniger Energie erfordern, sind die Bi-Atome mehrheitlich mit drei nächsten S-Atomen trigonal pyramidal koordiniert. Der Δx -Wert beträgt 0,6, das entspricht einer kovalenten Bindung von 91%. Die mittleren (Bi-S)-Abstände variieren von 2,59 Å bis 2,78 Å (Mittel aller: 2,68 Å). Die Bindungswinkel liegen im Mittel bei $91,6^\circ$.

Neben den trigonalen Pyramiden kommt beim Bi auch die (3+2)er-Koordination in Form einer tetragonalen Pyramide vor. Meist liegt das Bi-Atom etwas unterhalb der Basis, die von den S-Atomen gebildet wird.

In den letzten Jahren sind eine Reihe von Cu-Bi-Sulfosalzen synthetisiert und ihre Struktur bestimmt worden. In einigen dieser Cu-Bi-Sulfosalze (z. B. $V a_1$) verhält sich ein Teil der Bi-Atome wie ein elektropositives Ion, in dem es mit sechs S-Atomen sehr regelmässige Oktaeder aufbaut, während die anderen Bi-Atome wie üblich trigonal pyramidal koordiniert sind.

4. Zusammenfassung

Eine Systematik der Sulfosalze, die zur Hauptsache auf PbS- und/oder Sb_2S_3 - und/oder Bi_2S_3 -Bereichen in den Strukturen aufbaut, scheint wenig sinnvoll zu sein, denn es stellt sich sofort die Frage, wie gross die Verzerrung der «Würfel» sein darf, um noch «PbS-Ähnlichkeit» aufzuzeigen.

Die Beschreibung der Strukturen komplizierter Sulfosalze gelingt hingegen am besten mit einer allgemeinen Klassifikation, die auf theoretisch ableitbaren Verknüpfungsmöglichkeiten von (As-, Sb-, Bi-)Pyramiden beruht (NOWACKI, 1969/69) [1]. Die in den Tabellen zusammengestellten Sulfosalze mit ihren mittleren Abständen und Winkeln bilden dazu eine gute Grundlage.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Gesuch Nr. 2.228-0.74) und der Stiftung Entwicklungsfonds Seltene Metalle sei für Unterstützung bestens gedankt; ebenso den Herren Prof. F. W. DICKSON und Dr. K. L. BROWN für die Möglichkeit, Einsicht in ihr unpubliziertes Manuskript über Christit zu nehmen.

Literatur zum Text

- [1] W. NOWACKI (1968/69): Zur Klassifikation und Kristallchemie der Sulfosalze. *Z. Krist.* 128, 427–428; *Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt.* 49, 109–156, und *Acta Cryst. B.* 26, 286–289 (BRAGG-Festschrift).
- [2] J. W. GRUNER (1929): Structures of sulfides and sulfosalts. *Am. Min.* 14, 470–481.

- [3] W. HOFMANN (1933): Strukturelle und morphologische Zusammenhänge bei Erzen vom Formeltypus ABC_2 . I. Die Struktur von Wolfsbergit $CuSbS_2$ und Emplektit $CuBiS_2$ und deren Beziehung zu der Struktur des Antimonits Sb_2S_3 . Z. Krist. 84, 177–203.
 — (1934): Beitrag zur Kenntnis der nadelförmigen Sulfosalze des Arsens, Antimons und Wismuts. Fortschr. Min. 18, 19/20.
 — (1935): Ergebnisse der Strukturbestimmung komplexer Sulfide. Z. Krist. 92, 161–185.
 [4] L. G. BERRY (1943): Studies of mineral sulphosalts, VIII. A systematic arrangement on the basis of cell dimensions. Univ. Toronto Studies, Geol. Ser. 48, 9–41.
 [5] E. HELLNER (1958): Über ein strukturelles Einteilungsprinzip für sulfidische Erze. Naturw. 45, 38.
 — (1958): A structural scheme for sulfide minerals. J. Geol. 66, 503–525.
 [6] Y. TAKÉUCHI and R. SADANAGA (1969): Structural principles and classification of sulfosalts. Z. Krist. 130, 346–368.
 [7] Y. TAKÉUCHI (1970): On the crystal chemistry of sulphides and sulphosalts. In: Volcanism and ore genesis. Ed. by T. Tatsumi. Univ. Tokyo Press, Tokyo, pp. 395–420.
 [8] L. Pauling (1962): Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse.

ANHANG: TABELLEN

Str.- Typ	Name	Formel	Ag			Bindungs- winkel ° S-Ag-S	Mittel
			Ag-S (Å)	Mittel	KZ		
I b ₁	Stephanit (1)	Ag_5SbS_4	2,51–2,55	2,54	3	112,4–123,3	119,7
			2,52–2,71	2,61	3	91,9–133,1	118,2
			–3,00	2,71	4	91,9–133,1	107,5
			2,49–2,72	2,59	3	97,8–153,0	118,8
			–2,92	2,68	4	91,8–153,0	108,5
II a ₁	Freieslebenit (2)	$PbAgSbS_3$	2,52–2,69	2,60	3	89,5–157,3	119,5
			–2,93	2,68	4	89,5–157,3	106,2
	Proustite (3)	Ag_3AsS_3	2,44–2,45	2,44	2	162,6	162,6
			–2,89	2,59	3		
	Xanthokon (4)	Ag_3AsS_3	2,45–2,60	2,52	3	103,3–139,0	120,0
			2,50–2,53	2,52	3	105,1–143,3	119,9
			2,48–2,76	2,58	3	105,4–126,7	115,3
			–2,96	2,67	4		
	Pyrargyrit (3)	Ag_3SbS_3	2,43–2,45	2,44	2	161,2	161,2
	Pyrostilpnit (6)	Ag_3SbS_3	2,47–2,56	2,51	3	108,5–142,2	119,8
			2,45	2,45	2	157,2	157,2
			2,48–2,52	2,50	2	145,3	145,3
			–2,80	2,64	4	97,2–145,3	107,1
Marrit (7)	$PbAgAsS_3$	2,47–2,68	2,56	3	88,5–152,7	119,1	
		–2,91	2,65	4	88,5–152,7	106,2	
Samsonit (8)	$MnAg_4Sb_2S_8$	2,56–2,75	2,64	4	84,2–121,5	107,8	
		2,39–2,48	2,44	2	150,6	150,6	
		–2,86	2,58	3	82,8–150,6	119,5	
III a ₁	Hatchit (9)	$PbTlAgAs_3S_5$	2,48–2,54	2,51	3	112,5–123,2	118,4
			–2,93	2,62	4	91,8–123,2	107,8
IV a ₁	Smithit (10)	$AgAsS_2$	2,51–2,68	2,58	3	101,0–144,1	119,6
			–2,84	2,65	4		
			2,52–2,65	2,57	3	100,7–139,8	117,9
			–2,90	2,66	4		
			2,67–2,82	2,74	4	90,2–171,7	107,5
			2,57–2,69	2,63	4	89,3–167,0	108,2
Treichmannit (11)	$AgAsS_2$	2,60–2,65	2,62	3	100,6–139,9	114,4	
		–2,74	2,65	4	93,1–139,9	108,5	

Ag							
Str.-Typ	Name	Formel	Ag-S (Å)	Mittel	KZ	Bindungswinkel ° S-Ag-S	Mittel
IV a ₃	Miargyrit (12)	AgSbS ₂	2,44–2,58	2,48	3	94,5–144,9	116,8
			–2,72	2,56	4	94,5–144,9	108,7
			2,36–2,46	2,41	2	175,3	175,3
			–2,89	2,57	3	89,0–175,3	120,0
a ₄	Aramayoit (13)	Ag(Sb, Bi)S ₂	2,05–2,54	2,23	3	80,6–102,6	92,3
			–2,70	2,42	5	80,6–105,0	92,8
			2,70–2,88	2,78	4	73,9–147,9	104,8
			2,50–2,58	2,54	2	135,8	135,8
			–2,80	2,63	3	77,9–145,7	119,8
			2,67–2,74	2,71	3	79,1– 92,4	82,5
			2,44–2,63	2,54	3	88,8–113,1	98,5
			2,38–3,04	2,82	3	82,2–106,8	94,5
			Mittel:	2,46	2		155,4
				2,57	3		118,6*)
	2,66	4		107,6*)			

*) Ohne Aramayoit.

As							
Str.-Typ	Name	Formel	As-S (Å)	Mittel	KZ	Bindungswinkel ° S-As-S	Mittel
I b ₂	Enargit (14)	Cu ₃ AsS ₄	2,16–2,19	2,18	4	108,6–110,0	109,5
	Luzonit (15)	Cu ₃ As _{0,64} Sb _{0,36} S ₄	2,26	2,26	4	108,8–109,8	109,3
c ₁	Binnit (16)	Cu ₁₂ As ₄ S ₁₃	2,25	2,25	3	98,4	98,4
	Gratonit (17)	Pb ₉ As ₄ S ₁₅	2,23–2,30	2,28	3	95,1– 99,7	98,2
			2,30	2,30	3	99,4	99,4
	Jordanit (18)	Pb ₂₈ As ₁₂ S ₄₆	2,29–2,30	2,30	3	97,0–100,4	98,4
			2,24–2,25	2,25	3	97,0– 98,0	97,6
2,19–2,22			2,21	3	103,1–107,6	105,2	
II a ₁	Nowackiit (19)	Cu ₆ Zn ₃ As ₄ S ₁₂	2,26–2,27	2,27	3	99,6–103,2	102,0
			2,24	2,24	3	101,3	101,3
	Proustite (3)	Ag ₃ AsS ₃	2,25	2,25	3	99,4	99,4
	Xanthokon (4)	Ag ₃ AsS ₃	2,23–2,27	2,25	3	96,1–101,0	99,2
	Marrit (7)	PbAgAsS ₃	2,26–2,28	2,27	3	97,3– 99,3	98,2
	Seligmannit (20)	PbCuAsS ₃	2,29–2,30	2,29	3	96,2– 99,5	97,3
			2,26–2,28	2,27	3	97,1– 97,9	97,4
	Galchait (21)	[Hg _{0,76} (Cu, Zn) _{0,24}] ₁₂ Tl _{0,96} (AsS ₃) ₈	2,26	2,26	3	93,9	93,9
	Christit (synthetisch) (22)	HgTlAsS ₃	2,23–2,26	2,25	3	99,6–103,9	101,3
	III a ₁	Rathit I (23)	(Pb, Tl) ₃ (As, Ag)As ₄ S ₁₀	2,24–2,30	2,26	3	98,3– 99,8
2,23–2,39				2,30	3	92,4–101,3	97,6
2,28–2,68				2,42	3	90,8– 97,2	93,4
2,25–2,33				2,28	3	96,4–100,0	97,8
2,23–2,47				2,37	3	93,8– 99,3	97,1
Rathit II (24)		Pb _{18,5} As ₂₅ S ₅₆	2,20–2,76			87,6–103,5	
26 unabhängige As-Lagen mit mittleren Abständen/Winkeln von:			2,25–2,46	2,32	3	93,4–100,4	97,9
Baumhauerit (25)	Pb _{11,6} Ag _{0,6} As _{15,7} S ₃₆	2,18–2,68			87,8–104,1		

		As						
Str.- Typ	Name	Formel	As-S (Å)	Mittel	KZ	Bindungs- winkel ° S-As-S	Mittel	
III a ₁	16 unabhängige As-Lagen mit mittleren Abständen/Winkeln von:		2,25–2,45	2,32	3	93,4–100,9	98,1	
	Hatchit (9)	PbTlAgAs ₂ S ₅	2,23–2,35	2,27	3	96,6–100,7	98,6	
			2,25–2,30	2,27	3	94,7–101,3	99,0	
			2,25–2,31	2,28	3	97,3–101,7	98,9	
	Wallisit (26)	PbTlCuAs ₂ S ₅	2,26–2,34	2,29	3	94,7–101,1	98,2	
			2,24–2,36	2,30	3	92,5–100,4	96,9	
	a ₂	Dufrenoyisit (27)	Pb ₃ As ₈ S ₂₀	2,18–2,43	2,28	3	98,4–101,2	99,7
				2,22–2,34	2,27	3	97,0–101,4	99,0
				2,23–2,37	2,30	3	94,7–100,1	97,8
				2,27–2,40	2,34	3	96,7–100,2	98,1
				2,24–2,37	2,30	3	96,9– 99,5	97,9
				2,35–2,51	2,44	3	93,5– 97,0	95,5
				2,27–2,27	2,27	3	95,6– 98,3	96,7
	a ₃	Vrbait (28)	Hg ₃ Tl ₄ As ₈ Sb ₂ S ₂₀	2,23–2,30	2,26	3	97,2– 98,6	98,0
2,23–2,30				2,27	3	95,6– 99,4	97,7	
2,20–2,31				2,27	3	95,9–101,8	98,8	
2,27–2,28				2,28	3	93,5–100,4	97,5	
IV a ₁	Smithit (10)	AgAsS ₂	2,21–2,36	2,30	3	97,3– 97,8	97,5	
			2,24–2,31	2,28	3	92,4– 97,4	95,2	
			2,23–2,32	2,28	3	91,6– 99,9	95,3	
	Trechmannit (11)	AgAsS ₂	2,22–2,31	2,27	3	94,7– 96,4	95,2	
			2,08–2,32	2,23	3	95,9–100,5	98,9	
			2,20–2,32	2,27	3	91,5–102,9	98,3	
a ₃	Lorandit (29)	TlAsS ₂	2,14–2,56	2,42	3	94,1–109,3	99,2	
			2,36–2,59	2,51	3	90,7–106,9	96,1	
V a ₁	Imhofit (31)	Tl _{5,6} As ₁₅ S _{25,3}	2,20–2,30	2,27	3	97,8–100,7	99,4	
			2,25–2,28	2,27	3	95,1–105,2	98,7	
			2,37–2,52	2,45	3	87,2– 95,9	91,7	
			2,16–2,27	2,23	3	97,1– 98,7	97,8	
			2,18–2,29	2,25	3	95,8–102,9	98,5	
a ₃	Hutchinsonit (32) (Tl, Pb) ₂ As ₅ S ₉		2,26–2,31	2,29	3	102,1–106,3	104,8	
			2,24–2,35	2,30	3	97,9– 99,7	98,5	
			2,25–2,33	2,30	3	89,6– 98,2	95,0	
			2,26–2,27	2,26	3	93,9– 99,7	95,9	
			2,26–2,29	2,27	3	90,6–100,6	95,9	
VI	Arsenkies (33)	FeAsS	2,30 + 3Fe	2,30	4	104,7–105,0	104,9	
			(2,32–2,37)			= Fe-As-S 96,6–125,3 = Fe-As-Fe		
	Gersdorfit (34a, 34b, 34c)	NiAsS geordnet	2,30 + 3Ni	2,30	4	102,4–115,5	108,9	
			(2,41)			= Ni-As-S		
			ungeordnet	2,40 (S, As)-	2,40	4	100,8	100,8
			(S, As)			= Ni-(S, As)- (S, As)		
					116,5	116,5		
					= Ni-(S, As)- Ni			
Kobaltglanz (35)	CoAsS geordnet	2,30 + 3Co	2,30	4				
		(2,31–2,39)						
	ungeordnet	2,31 (As, S)-	2,31	4				
		(As, S)						

Bi												
Str.- Typ	Name	Formel	Bi-S (Å)	Mittel	KZ	Bindungs- winkel ° S-Bi-S	Mittel					
III a ₃	Cosalit (42)	Pb ₂ Bi ₂ S ₅	2,57–2,78	2,71	3	89,1– 93,5	90,6					
			–2,83	2,76	3+2	87,5– 93,5	89,8					
			2,62–2,72	2,69	3	94,4– 96,7	95,2					
			–2,96	2,80	3+2	88,3– 96,7	90,7					
			2,68–2,84	2,79	3	91,1– 92,2	91,8					
			–3,09	2,91	3+2	80,4– 93,0	88,0					
			2,57–2,70	2,66	3	89,2– 97,6	92,0					
			–3,05	2,81	3+2	83,5– 97,6	90,4					
			Hodrushit (43)	PbCu ₄ Bi ₅ S ₁₁	2,60–2,67	2,65	3	88,2– 95,6	90,7			
					2,60–2,70	2,67	3	86,5– 92,8	88,6			
					2,55–2,71	2,66	3	88,2– 92,4	89,6			
					2,67–2,73	2,69	3	85,3– 95,8	88,8			
					2,65–2,74	2,71	3	86,4– 92,0	88,3			
			IV a ₃	Emplektit (44)	CuBiS ₂	2,54–2,65	2,61	3	95,2– 96,6	96,1		
a ₄	Galenobismu- thin (45)	PbBi ₂ S ₄				2,78–2,79	2,78	3	92,7– 97,4	94,3		
						Aramayoit (13)	Ag(Sb, Bi)S ₂	2,49–2,55	2,53	3	70,0–164,0	111,3
								Matildit (5)	AgBiS ₂	2,95	2,95	6
			2,90–2,91	2,90	6							
V a ₁	synth. Sulfo- salz (46)	Cu _{2,58} Bi _{3,14} S ₆	2,77–2,84	2,79	6	89,2– 90,8	90,0					
			2,77–2,84	2,79	6	80,5– 94,0	89,4					
			2,64–2,65	2,65	3	86,3– 95,8	89,5					
			–3,08	2,82	3+2	80,9– 95,8	86,5					
			2,58–2,69	2,65	3	88,1– 93,8	90,0					
			–3,09	2,83	3+2							
			a ₂	synth. Sulfo- salz (47)	CuBi ₅ S ₈	2,79–2,81	2,80	6	88,6– 91,4	90,0		
						2,59–2,86	2,79	5	78,9– 90,5	85,2		
						2,68–2,71	2,70	3	92,6– 95,8	93,7		
						–3,08	2,84	3+3	86,4– 95,8	91,1		
						synth. Sulfo- salz (50)	Cu _{2+x} Bi _{6-x} S ₉ (x = 1,21)	2,66–2,77	2,73	3	90,3– 92,1	90,9
			–3,12	2,84	3+3			88,0– 92,1	90,3			
			2,66–2,74	2,71	3			93,5– 93,6	93,5			
			–3,01	2,80	3+3			87,4– 93,6	91,2			
2,60–2,84	2,76	3	79,8– 80,1	80,0								
–2,89	2,81	3+2	79,8– 88,2	84,1								
Mittel:												
I c ₁	(ohne Pb, Bi)		2,68	3		90,8						
II a ₁			2,59	3		96,0						
a ₂			2,73	3		87,4						
III a ₁			2,72	3		89,8						
a ₃			2,69	3		90,6						
IV a ₃			2,61	3		96,1						
a ₄	(ohne Sb, Bi)		2,78	3		94,3						
			2,93	6								
V a ₁			2,65	3		89,8						
			2,79	6		89,7						
a ₂			2,72	3		89,5						
			2,79	5		85,2						
			2,80	6		90,0						
Σ Mittel:				2,68	3		91,6					
				2,79	5		85,2					
				2,84	6		89,8					

Cu							
Str.- Typ	Name	Formel	Cu-S (Å)	Mittel	KZ	Bindungs- winkel ° S-Cu-S	Mittel
I b ₂	Enargit (14)	Cu ₃ AsS ₄	2,30–2,38	2,35	4	107,8–111,9	109,4
			2,31–2,32	2,32	4	104,7–113,3	109,4
	Luzonit (15)	Cu ₃ As _{0,64} Sb _{0,36} S ₄	2,30	2,30	4	109,2–109,5	109,4
			2,34	2,34	4	108,1–111,2	109,6
c ₁	Binnit (16)	Cu ₁₂ As ₄ S ₁₃	2,34	2,34	4	108,7–111,0	109,8
			2,20–2,26	2,24	3	101,2–129,4	120,0
	Tetraedrit (48)	Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	2,34	2,34	4	106,5–111,0	108,7
			2,23–2,27	2,26	3	96,3–131,8	120,0
	Nuffieldit (37)	Pb ₂ Cu(Pb, Bi)Bi ₂ S ₇	2,25–2,32	2,27	4	97,3–127,2	109,0
II a ₁	Nowackiit (19)	Cu ₆ Zn ₃ As ₄ S ₁₂ (Cu, Zn)	2,31–2,36	2,33	4	101,8–115,4	109,4
			2,33–2,36	2,34	4	106,8–113,1	109,5
			2,28–2,34	2,31	4	102,6–118,3	109,2
	Seligmannit (20)	PbCuAsS ₃	2,26–2,38	2,33	4	101,8–112,4	109,4
	Bournonit (20)	PbCuSbS ₃	2,29–2,40	2,34	4	100,8–114,6	109,4
	Galchait (21)	[Hg _{0,76} (Cu, Zn) _{0,24}] ₁₂ Tl _{0,98} (AsS ₃) ₈ [Hg(Cu, Zn)]	2,50	2,50	4	109,2–109,9	109,4
	Wittichenit (38)	Cu ₃ BiS ₃	2,26–2,31	2,29	3	111,4–124,2	119,8
2,26–2,31			2,28	3	110,8–131,8	119,6	
2,26–2,35			2,29	3	114,7–124,0	120,0	
a ₂	Aikinit (40)	PbCuBiS ₃	2,31–2,40	2,35	4	98,5–118,5	109,2
III a ₁	Wallisit (26)	PbTlCuAs ₂ S ₅	2,22–2,41	2,33	3	116,5–121,7	118,9
			–2,80	2,44	3+1	94,9–121,7	107,4
	synth. Sulfo- salz (41)	Cu ₄ Bi ₄ S ₉	2,23–2,40	2,36	4	100,1–126,4	109,3
2,23–2,26			2,25	3	112,0–122,3	115,5	
2,32–2,37			2,36	4	106,8–113,2	109,4	
2,25–2,34			2,31	3	115,4–121,0	119,1	
a ₃	Hodrushit (43)	PbCu ₄ Bi ₅ S ₁₁	2,27–2,58	2,38	4	98,8–116,5	108,7
			2,28–2,46	2,36	4	90,2–120,7	107,9
			2,30–2,36	2,34	4	92,4–118,6	108,6
			2,26–2,34	2,31	3	114,8–122,6	120,0
IV a ₃	Emplektit (44)	CuBiS ₂	2,30–2,34	2,33	4	107,3–113,5	109,4
			Wolfsbergit (49)	CuSbS ₂	2,25–2,33	2,30	4
V a ₁	synth. Sulfo- salz (46)	Cu _{2,58} Bi _{3,14} S ₆	2,25–2,34	2,31	3	114,2–122,9	120,0
			2,31–2,42	2,35	4	93,2–119,6	107,1
			2,17–2,35	2,29	3	113,7–121,5	118,9
			2,26–2,47	2,33	3	116,8–120,4	118,0
			2,00–2,75	2,49	4	91,0–144,5	110,2
	synth. Sulfo- salz (50)	Cu _{2+x} Bi _{6-x} S ₉ (x = 1,21)	2,21–2,56	2,42	4	88,2–145,8	108,8
2,12–2,49			2,35	4	91,3–126,1	108,8	
2,29–2,35			2,31	3	116,1–121,4	117,9	
2,20–2,28			2,25	3	118,9–122,1	120,0	
VI	Lautit (36)	CuAsS	2,29–2,30	2,30	3+1	109,1–113,1	111,8
			(3S) +2,42 (1As)			101,4–110,0 = As-Cu-S	107,1
			Mittel: ohne				
			[Hg(Cu, Zn)]	2,34	4		109,2
				2,29	3		119,1

Hg							
Str.-Typ	Name	Formel	Hg-S (Å)	Mittel	KZ	Bindungswinkel ° S-Hg-S	Mittel
II a ₁	Christit (synthetisch (22))	HgTlAsS ₃	2,46–2,66	2,56	4	100,2–139,4	108,5
	Galchait (21)	[Hg _{0,76} (Cu, Zn) _{0,24}] ₁₂ Tl _{0,96} (AsS ₃) ₃	2,50	2,50	4	109,2–109,9	109,4
III a ₃	Vrbait (28)	Hg ₃ Tl ₄ As ₃ Sb ₂ S ₂₀	2,57–2,58	2,58	4	104,7–110,6	109,3
			2,37–2,40	2,38	2	165,9	165,9
			(–2,86)	(2,54)	(3)		
IV a ₁	Livingstonit (58)	HgSb ₄ S ₈	2,52–3,34	3,04	2+4	74,7–105,4	90,0
			1,90–3,41	2,89	2+4	72,7–108,6	90,0
Mittel:				2,96	6		
				2,55	4		109,1
				2,27	2		

Pb						
Str.-Typ	Name	Formel	Pb-S (Å)	Mittel	KZ	
I c ₁	Gratonit (17)	Pb ₉ As ₄ S ₁₅	2,79–3,16	3,03	7	
			2,78–3,44	3,10	7	
	Meneghinit (50)	Pb ₁₂ CuSb ₇ S ₂₄	2,90–3,30	3,07	7	
			2,83–3,31	3,06	7	
	Nuffieldit (37)	Pb ₂ Cu(Pb, Bi)Bi ₂ S ₇	2,67–3,33	3,02	7	
			2,74–3,01	2,88	6	
			–3,68	2,99	6+1	
			2,77–3,37	3,11	8	
	Jordanit (18)	Pb ₂₈ As ₁₂ S ₄₆ (Pb, As)	2,73–3,35	3,00	5+1	
			2,65–3,26	2,91	3+3	
			2,67–3,39	3,02	5+1	
			2,69–3,38	3,05	7	
2,90–3,22			3,03	7		
2,89–3,22			3,03	7		
2,90–3,28			3,08	8		
2,89–3,24	3,08	8				
2,88–3,11	3,04	6				
II a ₁	Freieslebenit (2)	PbAgSbS ₃	2,81–3,17	2,98	6	
	Seligmannit (20)	PbCuAsS ₃	2,79–3,58	3,18	8	
			2,82–3,30	3,06	7	
	Bournonit (20)	PbCuSbS ₃	2,82–3,58	3,21	8	
2,82–3,33			3,09	7		
Marrit (7)	PbAgAsS ₃	2,80–3,26	3,00	6		
a _{1,2}	Lillianit (39)	Pb ₃ Bi ₂ S ₆ (Pb, Bi)	2,81–3,36	3,17	8	
			2,69–2,99	2,87	3+3	
			2,64–3,27	2,90	3+3	
a ₂	Aikinit (40)	PbCuBiS ₃	2,89–3,26	3,05	7	
III a ₁	Baumhauerit (25)	Pb _{11,6} Ag _{0,6} As _{15,7} S ₃₆	2,91–3,42	3,05	7	
			2,83–3,42	3,03	7	
			2,82–3,30	3,03	7	
			2,65–3,59	3,04	7	
			2,85–3,44	3,18	9	
			2,73–3,70	3,24	9	
2,85–3,38	3,17	9				

Pb					
Str.-Typ	Name	Formel	Pb-S (Å)	Mittel	KZ
III a ₁	Baumhauerit (25)	$Pb_{11,6}Ag_{0,6}As_{15,7}S_{36}$	2,93–3,41	3,17	9
			2,99–3,44	3,16	9
			2,94–3,38	3,15	9
			2,92–3,31	3,15	9
			2,91–3,53	3,20	9
	Hatchit (9)	$PbTlAgAs_2S_5$	2,81–3,31	3,10	8
	Wallisit (26)	$PbTlCuAs_2S_5$	2,73–3,30	3,08	8
	Rathit I (23)	$(Pb,Tl)_3As_4(As,Ag)S_{10}$	3,00–3,47	3,19	9
			2,98–3,42	3,19	9
			2,80–3,39	3,01	7
	Rathit II (24)	$Pb_{18,5}As_{25}S_{56}$	2,88–3,44	3,02	7
			2,72–3,56	3,05	7
			2,86–3,42	3,03	7
			2,83–3,28	3,04	7
			2,79–3,40	3,02	7
			2,70–3,43	3,06	7
			2,82–3,46	3,04	7
			2,76–3,50	3,22	9
			2,93–3,39	3,17	9
2,92–3,52			3,22	9	
2,95–3,39			3,17	9	
2,87–3,42			3,19	9	
2,94–3,40			3,17	9	
2,99–3,39			3,16	9	
Plagionit (52)	$Pb_5Sb_8S_{17}$	2,85–3,68	3,21	8	
		2,83–3,33	3,02	7	
		2,74–3,16	2,97	6	
Jamesonit (53)	$Pb_4FeSb_6S_{14}$	2,91–3,29	3,05	7	
		2,85–3,28	3,00	7	
a ₂	Dufrenoyisit (27)	$Pb_8As_8S_{20}$	2,69–3,31	2,99	6
			2,88–3,38	3,04	7
			2,88–3,38	3,02	7
			2,73–3,62	3,05	7
			2,98–3,32	3,17	9
	Heteromorphit (54)	$Pb_7Sb_8S_{19}$	2,99–3,48	3,18	9
			2,91–3,43	3,18	9
			2,99–3,35	3,17	9
			2,93–3,56	3,17	8
			2,84–3,35	3,04	7
Semseyit (55)	$Pb_9Sb_8S_{21}$	2,75–3,20	2,96	6	
		2,75–3,31	2,96	6	
		2,85–3,56	3,16	8	
		2,82–3,34	3,03	7	
		2,78–3,21	2,97	6	
a ₃	Cosalit (42)	$Pb_6Bi_2S_5$	2,79–3,27	2,97	6
			2,61–3,64	3,09	7
			2,85–3,02	2,93	6
			2,72–2,90	2,81	6
			2,98–3,20	3,11	8
2,89–3,47	3,15	8			

Pb

Str.-Typ	Name	Formel	Pb-S (Å)	Mittel	KZ	
III a ₃	Hodrushit (43)	PbCu ₄ Bi ₅ S ₁₁	2,79–2,84	2,82	6	
			2,80–2,82	2,81	6	
IV a ₃	Skleroklas (30)	PbAs ₂ S ₄	2,95–3,42	3,19	9	
a ₄	Galenobismuthin (45)	PbBi ₂ S ₄	2,85–3,21	3,04	7	
			–3,76	3,13	8	
V a _{1,2}	Fülöppit (56)	Pb ₃ Sb ₈ S ₁₅	2,83–3,68	3,19	8	
			2,77–3,31	3,01	7	
a ₂	Zinckenit (57)	Pb ₆ Sb ₁₄ S ₂₇	2,67–3,28	3,14	8	
			2,73–3,76	3,23	9	
			2,75–3,85	3,24	9	
			(Pb, Sb)	2,66–3,56	3,09	8
			(Tl, Pb) ₂ As ₅ S ₉	2,77–3,43	3,05	7
			Mittel:	2,94	6	
				3,04	7	
				3,14	8	
				3,18	9	

Sb

Str.-Typ	Name	Formel	Sb-S (Å)	Mittel	KZ	Bindungs- winkel ° S-Sb-S	Mittel	
I b ₁	Stephanit (1)	Ag ₅ SbS ₄	2,47–2,48	2,47	3	93,8– 94,5	94,3	
c ₁	Tetraedrit (48)	Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	2,45	2,45	3	95,1	95,1	
II a ₁	Bournonit (20)	PbCuSbS ₃	2,49–2,52	2,50	3	90,5– 95,9	92,3	
			2,39–2,45	2,41	3	94,0– 98,1	95,3	
	Samsonit (8)	MnAg ₄ Sb ₂ S ₆	2,43–2,46	2,45	3	92,3–101,4	96,4	
	Freieslebenit (2)	PbAgSbS ₃	2,43–2,48	2,46	3	93,3– 98,5	95,4	
	Pyrargyrit (3)	Ag ₃ SbS ₃	2,46	2,46	3	96,3	96,3	
	Pyrostilpnit (6)	Ag ₃ SbS ₃	2,40–2,49	2,46	3	92,7–101,6	96,8	
	III a ₁	Jamesonit (53)	Pb ₄ FeSb ₆ S ₁₄	2,41–2,82	2,58	3	89,3– 93,7	91,9
2,43–2,56				2,52	3	88,5– 99,2	93,9	
Plagionit (52)		Pb ₅ Sb ₈ S ₁₇	2,52–2,68	2,63	3	85,8– 92,7	88,8	
			(–2,97	2,75)	(3+2)			
			2,44–2,58	2,52	3	92,0– 97,4	94,1	
			2,45–2,54	2,51	3	90,6– 96,4	93,0	
a ₂		Heteromor- phit (54)	Pb ₇ Sb ₈ S ₁₉	2,44–2,49	2,46	3	83,1– 96,0	92,8
				2,61–2,83	2,75	3	83,8– 96,2	89,0
				(–3,05	2,85)	(3+2)		
				2,44–2,66	2,56	3	91,2– 99,4	94,5
	2,44–2,53			2,50	3	91,0– 95,6	93,3	
	2,40–2,50			2,46	3	82,8–101,9	94,1	
Semseyit (55)	Pb ₉ Sb ₈ S ₂₁	2,44–2,57	2,51	3	89,3– 97,1	92,2		
		2,40–2,57	2,50	3	91,7– 97,9	94,5		
		2,38–2,55	2,47	3	92,3– 95,8	93,8		
		2,40–2,50	2,46	3	82,5–101,5	93,6		
a ₃	Vrbait (28)	Hg ₃ Tl ₄ As ₈ SbS ₂₀	2,48–2,55	2,52	3	87,3– 98,5	92,5	

Tl							
Str.- Typ	Name	Formel	Tl-S (Å)	Mittel	KZ	Bindungs- winkel ° S-Tl-S	Mittel
II a ₁	Christit (syn- thetisch) (22)	HgTlAsS ₃	3,11–3,11 –3,52	3,11 3,32	2 2+5	69,7	69,7
	Galchait (21)	[Hg _{0,76} (Cu, Zn) _{0,24}] ₁₂ Tl _{0,96} (AsS ₃) ₈	3,86	3,86	12		
III a ₁	Hatchit (9)	PbTlAgAs ₂ S ₅	3,05–3,12 –3,65 –3,89	3,08 3,41 3,47	2 2+5 2+5+1	86,3	86,3
	Wallisit (26)	PbTlCuAs ₂ S ₅	2,99–3,14 –3,64 –3,73	3,06 3,38 3,42	2 2+5 2+5+1	82,5	82,5
a ₃	Vrbait (28)	Hg ₃ Tl ₄ As ₈ Sb ₂ S ₂₀	3,09–3,15 –3,43 3,15–3,62	3,12 3,32 3,37	2 2+5 7	66,8	66,8
	IV a ₃	Lorandit (29)	TlAsS ₂	2,96–3,69 2,97–3,01 –3,89	3,29 2,99 3,33	7 2 2+5	83,3
V a ₁				Imhofit (31)	Tl _{5,6} As ₁₅ S _{25,3}	3,23–3,65 3,08–3,78	3,36 3,37
a ₃	Hutchinsonit (32)	(Tl, Pb) ₂ As ₅ S ₉	3,12–3,15 –3,43			3,14 3,29	2 2+5
Mittel:				3,10 3,34 7 3,42 8 3,86	2 2+5 7 2+5+1 8 12	66,2– 86,3	75,8

In Sulfosalzen selten vorkommende A-Atome

Str.- Typ	Name	Formel	A-S (Å)	Mittel	KZ	Bindungs- winkel ° S-A-S	Mittel
Fe							
III a ₁	Jamesonit (53)	Pb ₄ FeSb ₆ S ₁₁	2,36–2,66	2,53	6	79,7–100,4	90,0
IV a ₂	Berthierit (59)	FeSb ₂ S ₄	2,47–2,59	2,55	6	84,9– 93,3	87,7
				Mittel:	2,54	6	88,8
(Zn, Cu)							
II a ₁	Nowackiit (19)	Cu ₆ Zn ₃ As ₄ S ₁₂	2,31–2,36	2,33	4	105,4–114,5	109,4
			2,33–2,36	2,34	4	106,8–113,1	109,5
			2,28–2,34	2,31	4	102,6–115,0	109,2
				Mittel:	2,33	4	109,4
Mn							
II a ₁	Samsonit (8)	MnAg ₄ Sb ₂ S ₆	2,60–2,63	2,61	6	85,9– 94,1	89,9

Literatur zu den Tabellen

- (1) B. RIBÁR und W. NOWACKI (1970): Die Kristallstruktur von Stephanit $[\text{SbS}_3/\text{S}/\text{Ag}_5^{\text{III}}]$. *Acta Cryst. B* 26, 201–207.
- (2) T. ITO and W. NOWACKI (1974): The crystal structure of freieslebenite, PbAgSbS_3 . *Z. Krist.* 139, 85–102.
- (3) P. ENGEL und W. NOWACKI (1966): Die Verfeinerung der Kristallstruktur von Proustit, Ag_3AsS_3 und Pyrargyrit, Ag_3SbS_3 . *N. Jahrb. Miner. Monatsh.* 181–184.
- (4) P. ENGEL und W. NOWACKI (1968): Die Kristallstruktur von Xanthokon, Ag_3AsS_3 . *Acta Cryst. B* 24, 77–80.
- (5) S. GELLER and J. H. WERNICK (1959): Ternary semiconducting compounds with sodium chloride-like structure, AgSbSe_2 , AgSbTe_2 , AgBiS_2 , AgBiSe_2 . *Acta Cryst.* 12, 46–54.
- (6) A. KUTOGLU (1968): Die Struktur des Pyrostilpnits (Feuerblende), Ag_3SbS_3 . *N. Jahrb. Miner. Monatsh.* 145–160.
- (7) B. J. WUENSCH and W. NOWACKI (1967): The crystal structure of marrite, PbAgAsS_3 . *Z. Krist.* 125, 460–488.
- (8) A. EDENHARTER und W. NOWACKI (1974): Verfeinerung der Kristallstruktur von Samsonit, $(\text{SbS}_3)_2\text{Ag}_2^{\text{III}}\text{Ag}_2^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{VI}}$. *Z. Krist.* 140, 87–99.
- (9) F. MARUMO and W. NOWACKI (1967): The crystal structure of hatchite, $\text{PbTlAgAs}_2\text{S}_5$. *Z. Krist.* 125, 250–265.
- (10) E. HELLNER und H. BURZLAFF (1964): Die Struktur des Smithits, AgAsS_2 . *Naturw.* 51, 35–36.
- (11) T. MATSUMOTO and W. NOWACKI (1969): The crystal structure of trechmannite, AgAsS_2 . *Z. Krist.* 129, 163–177.
- (12) C. R. KNOWLES (1964): A redetermination of the structure of miargyrite, AgSbS_2 . *Acta Cryst.* 17, 847–851.
- (13) D. J. E. MULLEN and W. NOWACKI (1974): The crystal structure of aramayoite, $\text{Ag}(\text{Sb}, \text{Bi})\text{S}_2$. *Z. Krist.* 139, 54–69.
- (14) G. ADIWIDJAJA und J. LÖHN (1970): Strukturverfeinerung von Enargit, Cu_3AsS_4 . *Acta Cryst. B* 26, 1878–1879.
- (15) F. MARUMO and W. NOWACKI (1967): A refinement of the crystal structure of luzonite, Cu_3AsS_4 . *Z. Krist.* 124, 1–8.
- (16) B. J. WUENSCH and W. NOWACKI (1966): Refinement of the crystal structure of binnite, $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$. *Z. Krist.* 123, 1–20.
- (17) B. RIBÁR und W. NOWACKI (1969): Neubestimmung der Kristallstruktur von Grattonit, $\text{Pb}_9\text{As}_4\text{S}_{15}$. *Z. Krist.* 128, 321–338.
- (18) T. ITO and W. NOWACKI (1974): The crystal structure of jordanite, $\text{Pb}_{23}\text{As}_{12}\text{S}_{46}$. *Z. Krist.* 139, 161–185.
- (19) F. MARUMO (1967): The crystal structure of nowackiite, $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{As}_4\text{S}_{12}$. *Z. Krist.* 124, 352–368.
- (20) A. EDENHARTER und W. NOWACKI (1970): 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 $[(\text{AsS}_3)_2/\text{Cu}_2^{\text{IV}}\text{Pb}^{\text{VII}}\text{Pb}^{\text{VIII}}]$. *Z. Krist.* 131, 397–417.
- (21) V. DIVJAKOVIĆ und W. NOWACKI (1975): Die Kristallstruktur von Galchait $[\text{Hg}_{0,76}(\text{Cu}, \text{Zn})_{0,24}]_{12}\text{Tl}_{0,96}(\text{AsS}_3)_8$. *Z. Krist.* 142, 262–270.
- (22) K. L. BROWN and F. W. DICKSON (1976): The crystal structure of synthetic christite. Unpublished.
- (23) F. MARUMO and W. NOWACKI (1965): The crystal structure of rathite I. *Z. Krist.* 122, 433–456.

- (24) P. ENGEL und W. NOWACKI (1970): Die Kristallstruktur von Rathit II [$\text{As}_{25}\text{S}_{56}/\text{Pb}_{6,5}\text{V}^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IX}}$]. *Z. Krist.* 131, 356–375.
- (25) P. ENGEL und W. NOWACKI (1969): Die Kristallstruktur von Baumhauerit. *Z. Krist.* 129, 178–202.
- (26) Y. TAKÉUCHI and M. OHMASA (1968): The crystal structure of wallisite, $\text{PbTlCuAs}_2\text{S}_5$, the Cu analogue of hatchite $\text{PbTlAgAs}_2\text{S}_5$. *Z. Krist.* 127, 349–365.
- (27) B. RIBÁR, CH. NICCA und W. NOWACKI (1969): Dreidimensionale Verfeinerung der Kristallstruktur von Dufrenoyisit, $\text{Pb}_8\text{As}_8\text{S}_{20}$. *Z. Krist.* 130, 15–40.
- (28) M. OHMASA and W. NOWACKI (1971): The crystal structure of vrbaite, $\text{Hg}_3\text{Tl}_4\text{As}_8\text{Sb}_2\text{S}_{20}$. *Z. Krist.* 134, 360–380.
- (29) M. E. FLEET (1973): The crystal structure and bonding of lorandite, $\text{Tl}_2\text{As}_2\text{S}_4$. *Z. Krist.* 138, 147–160.
- (30) Y. IITAKA and W. NOWACKI (1961): A refinement of the pseudocrystal structure of scleroclase, PbAs_2S_4 . *Acta Cryst.* 14, 1291–1292.
- (31) V. DIVJAKOVIĆ und W. NOWACKI (1976): Die Kristallstruktur von Imhofit, $\text{Tl}_{5,6}\text{As}_{15}\text{S}_{25,3}$. *Z. Krist.*, im Druck.
- (32) Y. TAKÉUCHI, S. GHOSE and W. NOWACKI (1965): The crystal structure of hutchinsonite, $(\text{Tl}, \text{Pb})_2\text{As}_5\text{S}_9$. *Z. Krist.* 121, 321–348.
- (33) M. J. BUEGGER (1936): The symmetry and crystal structure of the minerals of the arsenopyrite group. *Z. Krist.* 95, 83–113.
- (34a) P. BAYLISS (1968): The crystal structure of disordered gersdorffite. *Am. Min.* 53, 290–293.
- (34b) P. BAYLISS and N. C. STEPHENSON (1967): The crystal structure of gersdorffite (III), a distorted and disordered pyrite structure. *Min. Mag.* 36, 940–947.
- (34c) P. BAYLISS and N. C. STEPHENSON (1967): The crystal structure of gersdorffite. *Min. Mag.* 36, 38–42.
- (35) R. F. GIESE, JR, and P. F. KERR (1965): The crystal structures of ordered and disordered cobaltite. *Am. Min.* 50, 1002–1014.
- (36) F. MARUMO and W. NOWACKI (1964): The crystal structure of lautite and of sinerite, a new mineral from the Lenggenbach Quarry. *Schweiz. min. petr. Mitt.* 44, 439–454.
- (37) I. KOHATSU and B. J. WUENSCH (1973): The crystal structure of nuffieldite, $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{Pb}, \text{Bi})\text{Bi}_2\text{S}_7$. *Z. Krist.* 138, 343–365.
- (38) V. KOCMANN and E. W. NUFFIELD (1973): The crystal structure of wittichenite, Cu_3BiS_3 . *Acta Cryst. B* 29, 2528–2535.
- (39) J. TAKAGI and Y. TAKÉUCHI (1972): The crystal structure of lillianite. *Acta Cryst. B* 28, 649–651.
- (40) M. OHMASA and W. NOWACKI (1970): A redetermination of the crystal structure of aikinite [$\text{BiS}_2/\text{S}/\text{Cu}^{\text{IV}}\text{Pb}^{\text{VII}}$]. *Z. Krist.* 132, 71–86.
- (41) T. OZAWA and Y. TAKÉUCHI (1972): The crystal structure of $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ and its relation to simple sulfide structures. *Acta Cryst. A* 28, 70.
- (42) T. SRIKRISHNAN and W. NOWACKI (1974): A redetermination of the crystal structure of cosalite, $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$. *Z. Krist.* 140, 114–136.
- (43) V. KUPÉIK und E. MAKOVICKÝ (1968): Die Kristallstruktur des Minerals $(\text{Pb}, \text{Ag}, \text{Bi})\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{11}$. *N. Jahrb. Min. Monatsh.* 236–237.
- (44) J. C. PORTHEINE and W. NOWACKI (1975): Refinement of the crystal structure of emplectite, CuBiS_2 . *Z. Krist.* 141, 387–402.
- (45) Y. IITAKA and W. NOWACKI (1962): A redetermination of the crystal structure of galenobismutite, PbBi_2S_4 . *Acta Cryst.* 15, 691–698.

- (46) I. OZAWA and W. NOWACKI (1975): The crystal structure and the bismuth-copper distribution in synthetic cuprobismuthinite. *Z. Krist.* 142, 161–176.
- (47) M. OHMASA and W. NOWACKI (1973): The crystal structure of synthetic CuBi_5S_8 . *Z. Krist.* 137, 422–432.
- (48) B. J. WUENSCH (1964): The crystal structure of tetrahedrite, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. *Z. Krist.* 119, 437–453.
- (49) W. HOFMANN (1933): Strukturelle und morphologische Zusammenhänge bei Erzen vom Formeltypus ABC_2 . I. Die Struktur von Wolfsbergit, CuSbS_2 , und Emplektit, CuBiS_2 , und deren Beziehung zu der Struktur von Antimonit Sb_2S_3 . *Z. Krist.* 84, 177–203.
- (50) M. OHMASA (1973): The crystal structure of $\text{Cu}_{2+x}\text{Bi}_{6-x}\text{S}_9$ ($x = 1, 21$). *N. Jahrb. Min. Monatsh.* 227–233.
- (51) R. EULER und E. HELLNER (1960): Zur Kristallstruktur des Meneghinites, $\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$. *Z. Krist.* 113, 345–372.
- (52) SEUNG-AM CHO and B. J. WUENSCH (1974): The crystal structure of pligionite, $\text{Pb}_5\text{Sb}_8\text{S}_{17}$, the second member in the homologous series $\text{Pb}_{3+2n}\text{Sb}_8\text{S}_{15+2n}$. *Z. Krist.* 139, 351–378.
- (53) W. NIIZEKI and M. J. BUERGER (1957): The crystal structure of jamesonite, $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$. *Z. Krist.* 109, 161–183.
- (54) A. EDENHARTER und W. NOWACKI (1975): Die Kristallstruktur von Heteromorphit, $\text{Pb}_7\text{Sb}_8\text{S}_{19}$. *N. Jahrb. Min. Monatsh.* 193–195.
- (55) J. J. KOHATSU (1973): Ph. D. Thesis, Department of Metallurgy and Materials Science, Massachusetts Institute of Technology.
- (56) A. EDENHARTER und W. NOWACKI (1975): Die Kristallstruktur von Fülöppit, $(\text{Sb}_8\text{S}_{15}/\text{Pb}^{\text{VIII}}\text{Pb}_2^{\text{VII}})$. *Z. Krist.* 142, 196–215.
- (57) J. C. PORTHEINE and W. NOWACKI (1975): Refinement of the crystal structure of zinckenite, $\text{Pb}_6\text{Sb}_{14}\text{S}_{27}$. *Z. Krist.* 141, 76–96.
- (58) T. SRIKRISHNAN and W. NOWACKI (1975): A redetermination of the crystal structure of livingstonite, HgSb_4S_8 . *Z. Krist.* 141, 174–192.
- (59) M. J. BUERGER and TH. HAHN (1955): The crystal structure of berthierite, FeSb_2S_4 . *Amer. Min.* 40, 226–238.
- (60) M. J. BUERGER (1939): The crystal structure of gudmundite (FeSbS) and its bearing on the existence field of the arsenopyrite structural type. *Z. Krist.* 101, 290–316.
- (61) Y. TAKÉUCHI (1957): The absolute structure of ullmannite, NiSbS . *Min. J. (Japan)* 2, 90–102.

Anmerkung: Es ist jeweilen nur diejenige Arbeit angegeben, aus der die Abstände und Winkel entnommen wurden. Weitere Publikationen zum gleichen Sulfosalz sind nicht angeführt.

Manuskript eingegangen am 28. Juni 1976.