IN DER NATUR VORKOMMENDE TELLURIDE UND DEREN KRISTALLCHEMIE

von

F. Pertlik *)

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft am 18. Mai 1987.

I. <u>Einleitung</u>

Entsprechend seiner Stellung im Periodensystem und seiner Elektronenkonfiguration $[Kr_{2}]$ $(4d)^{5}(5s)^{2}(5p)^{4}$ im Grundzustand kann das Element Tellur folgende formale Wertigkeitsstufen annehmen: 2-, 0, 2+, 4+ und 6+. Für drei Wertigkeitsstufen sind auch die Wirkungsradien der Ionen mit hinreichender Genauigkeit bekannt: $r(Te^{2-})$: 2,11-2,21 Å, $r(Te^{4+})$: 0,70-0,84 Å, $r(Te^{6+})$: 0,56 Å. Diese Werte wurden einer Zusammenstellung der effektiven Ionenradien nach HEYDEMANN (1969) entnommen. Chemische Verbindungen mit formal zweifach negativ geladenem Tellur werden als Telluride bezeichnet. Natürlich vorkommende Telluride stellen eine der Menge nach eher untergeordnete, dafür aber umso vielfältigere Mineralgruppe dar.

Im Rahmen dieser Zusammenstellung sollen nur natürliche Telluride und deren Kristallstrukturen behandelt werden. Dabei ist nicht an eine vollständige Liste aller natürlich vorkommender Telluride gedacht, es sollen vielmehr die Minerale mit bekannten Kristallstrukturen vorgestellt werden. Weiters wird auf die Vielfalt der Koordinationspolyeder des formal zweifach negativen Tellurs eingegangen und versucht, auf gemeinsame Bauelemente in diesen Polyedern aufmerksam zu machen. In diesem Zusammenhang sei auf zwei weitere Zusammenstellungen von Kristallstrukturen natürlicher Telluride hingewiesen: SINDEEVA (1964) widmet in seiner Arbeit über die Mineralogie und Lagerstättenkunde der Elemente Selen und Tellur ein Kapitel der Kristallchemie dieses Elementes; ZEMANN (1974) gibt in seinem Artikel über die Kristallchemie des Tellurs im "Handbook of Geochemistry" eine weitere Zusammenstellung von Kristallstrukturen von Telluriden.

Entsprechend einem Vorschlag von KOSTOV (1968, 1972) sowie von KOSTOV & MINCEVA-STEFANOVA (1981), betreffend ein mögliches Ordnungsprinzip nach Gittermetrik und Chemismus, sind die Telluride zu folgenden Gruppen zusammengefaßt: "Metallische Telluride" des isometrischen bzw. pseudoisometrischen Strukturtyps (Kapitel II bis V), "metallische Telluride" des planaren Strukturtyps (Kapitel VI bis VIII), Cu-Ag-Au-Telluride (Kapitel IX), und "semimetallische Telluride" des planaren Strukturtyps (Kapitel X). Die Telluride der ersten Nebengruppe des Periodensystems werden dabei zu einer Gruppe (Kapitel IX) zusammengefaßt. Dies erscheint insofern gerechtfertigt, da alle diese Minerale zum (pseudo)-isometrischen Strukturtyp gezählt werden können.

*) Anschrift des Verfassers: Prof. Dr. Franz Pertlik Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien Dr. Karl Lueger-Ring 1, A-1010 Wien

II. Telluride des Strukturtyps "Steinsalz" und "Zinkblende"

Die Isotypie der Kristallstrukturen der Minerale Altait, PbTe, und Bleiglanz, PbS, mit jener des Steinsalzes, NaCl, wurde erstmals von RAMSDELL (1925) experimentell belegt. Daneben bestimmte dieser Autor die Gitterkonstante a für synthetisches PbTe mit 6,38 Å. Zum Vergleich: nach BERRY & THOMPSON (1962) beträgt dieser Wert 6,443 Å. Die Kristallstruktur des Minerals Coloradoit, HgTe, wurde von DE JONG (1926) aus Debye-Scherrer-Aufnahmen als isotyp zur Zinkblende, ZnS, bestimmt. Als Gitterkonstante gab er 6,43 Å an; BERRY & THOMPSON (1962) fanden 6,453 Å.

In der Kristallstruktur des PbTe wird das Te-Atom von sechs Pb-Atomen in Form eines regelmäßigen Oktaeders umgeben: Te-Pb = 3,22 Å. Die Kristallstruktur von HgTe weist eine tetraedrische Koordination aller Atome auf: Te-Hg = 2,79 Å.

III. Telluride des Strukturtyps "Markasit"

In diesem Strukturtyp kristallisieren die Minerale Frohbergit, FeTe₂, und Mattagamit, CoTe₂. Die Erstbeschreibung des Minerals Frohbergit sowie die Synthese dieser Verbindung aus einer Schmelze der Elemente geht auf THOMPSON (1947, 1948) zurück. Die Erstbeschreibung des Minerals Mattagamit stammt von THORPE & HARRIS (1973). BROSTIGEN & KJEKSHUS (1970) beschrieben die Kristallstrukturen von synthetischem FeTe₂, CoTe₂ und FeS₁ (Markasit) in Raumgruppe Pnn2-D⁴⁰₂. Neubestimmungen der Strukturen des Markasits (BROSTIGEN et al., 1973) und des Frohbergits (PERTLIK, 1986) zeigten jedoch, daß diese innerhalb der Standardabweichungen in der zentrischen Raumgruppe Pnnm-D⁴²_{2h} beschreibbar sind. Lediglich bei Mattagamit fehlt eine derartige monderne Untersuchung. Es wird jedoch aufgrund kristallchemischer Überlegungen angenommen, daß auch dieses Mineral eine zentrosymmetrische Atomanordnung besitzt.

In den Kristallstrukturen beider Minerale, $FeTe_2$ und $CoTe_2$, treten Te_2 -Hanteln auf, wobei der Te-Te-Abstand im $FeTe_2$, 2,93 Å und im $CoTe_2$, 2,91Å beträgt. Diese praktisch gleich großen Te-Abstände sind signifikant länger als die Te-Te-Abstände innerhalb der Te_2 -Kette des elementaren Tellurs mit 2,84 Å (CHERIN & UNGER, 1967). Zusätzlich ist jedes Te-Atom in den Verbindungen FeTe₂ und CoTe₂ an drei Fe- bzw. Co-Atome gebunden (Te-Fe: 2,56 Å, 1 x, und 2,57 Å, 2 x, sowie Te-Co: 2,58 Å, 2,60 Å und 2,61 Å); das Koordinationspolyeder kann somit als verzerrtes Tetraeder beschrieben werden. Die "Tetraederwinkel" liegen dabei zwischen 98° und 124°.

IV. <u>Telluride des</u> Strukturtyps "Ullmannit"

Drei Minerale mit den idealisierten chemischen Formeln PtBiTe (Maslovit), PdBiTe (Michenerit) und PdSbTe (Testibiopalladinit), kristallisieren in einer Atomanordnung, die jener des Ullmannits, NiSbS, entspricht. In Tab. 1 wurden die chemischen Formeln, die wichtigsten kristallographischen Daten und Angaben zur Beschreibung (Autoren und Fundort) dieser drei Minerale zusammengestellt. Chemische Analysen (EMS-Analysen) lassen eine durchgehende Mischkristallreihe von PdSbTe nach PdBiTe bei erhöhten Temperaturen als möglich erscheinen, da von Kambalda, Westaustralien, Testbiopalladinit teilweise zonar verwachsen mit Michenerit beschrieben wurde (HUDSON et al., 1978). Tabelle 1. Telluride des Strukturtyps "Ullmannit". Chemische Formel, Kristalldaten und Fundorte.

Maslovit: $Pt_{0,77-0,52}Pd_{0,22-0,51}Bi_{1,13-1,31}Te_{0,64-0,78}Sb \le 0.07 Pb \le 0.03$ $a_{I} = 6,671-6,689 Å$; Raumgruppe $P2_{1}3-T^{4}$ Fundort: Lagerstätte "Oktober", UdSSR (Cu-Ni-Vererzung) KOVALENKER et al., 1979.

Michenerit: Pd1.00^{Bi}0.88 Sb0.11 Te1.00

 a_{I} = 6,642 Å; Raumgruppe P2₁3-T⁴ Fundort: Sudbury, Ontario, Kanada HAWLEY & BERRY, 1958; CHIELDS & HALL, 1973 Monchegorsk Distrikt, UdSSR GENKIN et al., 1963.

Testibiopalladinit: Pd_{0,91-0,99}^{Ni}0,0-0,05^{Sb}0,72-0,97^{Bi}0,0-0,36^{Te}0,92-1,06

a = 6,557-6,581 Å Fundort: VR China (zwei Cu-Ni-Vererzungen) PMMRG, 1974 Kambalda, Westaustralien HUDSON et al., 1978.

In den Strukturen dieser drei Minerale des Typs "Ullmannit" wird das auf der dreizähligen Achse liegende Te-Atom von drei Pd- bzw. Pt-Atomen sowie einem Sb- bzw. Bi-Atom in Form eines leicht verzerrten Tetraeders umgeben. Im Detail finden sich z.B. im Michenerit folgende Abstände: Te-Bi = 2,91 Å und Te-Pd = 2,72 Å (3x) mit den zugehörigen Tetraederwinkeln: Pd-Te-Pd = 117,5° (3x) sowie Pd-Te-Bi = 99,3° (3x) (CHILDS & HALL, 1973). Von den Mineralien Maslovit und Testibiopalladinit liegen keine Strukturuntersuchungen an Einkristallen vor. Die Koordinationsverhältnisse um die Te-Atome sind jedoch aufgrund von Symmetrie und semiquantitativen Röntgenpulveraufnahmen mit Michenerit vergleichbar.

V. Das tellurhaltige Fahlerz "Goldfieldit"

Fahlerze, in denen die As/Sb-Atome partiell durch Te-Atome ersetzt sind, werden nach dem Erstfund im Goldfield-Distrikt, Nevada, USA, als Goldfieldit bezeichnet (THOMPSON, 1946). Die Kristallstrukturanalyse eines "Tellur-Fahlerzes" wurde jedoch an dem synthetischen Tellur-Endglied mit der Formel Cu_{12-×}Te₄S₁₃ (x ~ 2) durchgeführt. Es zeigte sich, daß in dieser Verbindung die Te-Atome nur die As/Sb-Position, nicht aber die S-Position besetzen (KALBSKOPF, 1974). Dies läßt den Schluß zu, daß im Goldfieldit pyramidale TeS₃-Gruppen auftreten (vgl.SPRINGER, 1969), vergleichbar mit den AsS₃- oder SbS₃-Gruppen in den entsprechenden Sulfosalzen. Ein Ersatz der Schwefelatome durch Telluratome, wie er von NOWACKI (1969) angenommen wurde, konnte experimentell nicht verifiziert werden.

VI. Telluride des Strukturtyps "Imgreit-Melonit"

Die Minerale Imgreit, NiTe, (YUSHKO-ZAKHAROVA, 1964) und Melonit, NiTe₂, (PEACOCK & THOMPSON, 1946a) kristallisieren einerseits im hexagonalen NiAs-, andererseits im trigonalen CdI₂-Typ. Sie sind die Endglieder einer Kristallisationsreihe, über die TENGNER (1938) im Zusammenhang mit Untersuchungen der Systeme Co-Te bzw. Ni-Te folgendes schreibt:

"CoTe geht, wie es scheint, kontinuierlich in $CoTe_2$ und NiTe in NiTe₂ über. Die Leerstellen des Metallatomgitters, die, solange sie noch spärlich vorkommen, wahrscheinlich zufallsmäßig verteilt sind, werden bei einem ausgedehnten Wegfall der Metallatome regelmäßig geordnet, sodaß sich aus dem Gitter vom NiAs-Typ allmählich eine Atomanordnung von der Art ausbildet, die früher CdI₂ zugeschrieben wurde."

Das Te-Atom wird im Imgreit von sechs Ni-Atomen in Form eines trigonalen Prismas (Te-Ni ~ 2.65 Å) umgeben. Im Melonit tritt um das Te-Atom eine einseitige [3]-Koordination auf (Te-Ni ~ 2.57 Å). In Abb. 1 sind die Koordinationsverhältnisse in diesen beiden Mineralen dargestellt. Weiters sind in Tab. 2 jene Minerale zusammengefaßt, die im Strukturtyp Imgreit-Melonit kristallisieren. Auffällig ist dabei, daß die Te-Atome bis etwa zur Hälfte durch Bi-Atome ersetzt werden können (vgl. Kotulskit, Merenskyit und Moncheit).

a) Mineralname und Literaturhinweise c) Raumgruppe (n.b. = nicht bestimmt)			b) chemische Formel (idealisiert) d) Gitterkonstanten a und c in A.		
a	b	с	d		
Hexastibiopanickelit PMMRG, 1974	(Ni, Pd) ₂ SbTe	n.b.	3,98	5,35	
Imgreit OFTEDAL, 1927 YUSHKO-ZAKHAROVA, 1964	NiTe	P6 ₃ mc	3,957	5,354	
Kitkait HÄKLI et al., 1965	NiTeSe	P3m1	3,716	5,126	
Kotulskit GENKIN et al., 1963	Pd(Te,Bi) ₁₋₂	n.b.	4, 19	5,67	
Melonit TENGNER, 1938 PEACOCK & THOMPSON, 1946a FURUSETH et al., 1965	NiTe ₂	P3m1	3,835	5,255	
Merenskyit KINGSTON, 1966	(Pd,Pt)(Bi,Te) ₂	n.b.	3,778	5, 125	
Moncheit GRØNVOLD et al., 1960 GENKIN et al., 1963	(Pt,Pd)(Te,Bi) ₂	n.b.	4,049	5,288	

Tabelle 2. Telluride des Strukturtyps "Imgreit-Melonit".



Abb. 1. Die Strukturen der Minerale Imgreit und Melonit. Der kontinuierliche Übergang von NiTe2 nach NiTe ist durch eine partielle (statistische) Besetzung der Nickelposition im Melonit bis zur geordneten Struktur entsprechend dem Imgreit möglich.

VII.<u>Telluropalladinit</u>

Aus einer Vergesellschaftung verschiedener Te-Minerale des Stillwater-Komplexes in Montana, USA, konnten CABRI et al. (1979) das Mineral Telluropalladinit isolieren. Diese Autoren wiesen anhand von EMS-Analysen sowie Röntgeneinkristallaufnahmen die Identität mit der synthetisch bereits zuvor bekannten Legierung PdgTe, nach, deren Kristallstruktur von MATKOVIC & SCHUBERT (1978) bestimmt wurde. Die Koordinationspolyeder der vier kristallographisch verschiedenen Te-Atome werden bei drei Te-Atomen von neun Pd-Atomen, und bei einem Te-Atom von acht Pd-Atomen gebildet. Die Te-Pd-Abstände liegen im Bereich von 2,60 bis 3,00 Å, weitere Pd-Nachbarn treten erst in einem Abstand > 3,5 Å auf. Die Koordinationspolyeder selbst sind unregelmäßig und können nicht mit einfachen Formen verglichen werden.

VIII. <u>Tellurohauchecornit</u>

Ein zu Hauchecornit, Nig(Bi4.3 Sb_{0.7})S₈, (KOCMAN & NUFFIELD, 1974) isotypes Mineral ähnlicher Zusammensetzung, aber mit einem Te-Gehalt von 8,5 Gew%, wurde aus der Strathcona Mine, Sudbury Distrikt, Ontario, Kanada, von GAIT & HARRIS (1980) unter dem Namen Tellurohauchecornit beschrieben. Die idealisierte Zusammensetzung ist Nig BiTeSg.

In ihrer Beschreibung geben GAIT & HARRIS (1980) für Tellurohauchecornit die Gitterkonstanten a = 14,64 Å und c = 10,87 Å, sowie als mögliche Raumgruppe P4/mmm Dik an. Im Gegensatz dazu betragen die an Hauchecornit vom Original-fundort bestimmten Gitterkonstanten a = 7,30 Å und c = 5,40 Å; Raumgruppe P4/mmm-Dik (KOCMAN & NUFFIELD, 1974). Eine Deutung der Verachtfachung des Zellvolumens wird allerdings von den Autoren GAIT & HARRIS (1972, 1980) nicht gegeben. Aufgrund von semiquantitativen Röntgenuntersuchungen scheint jedoch die Annahme berechtigt, daß die Te-Atome im Tellurohauchecornit jene Punktlage mit der Symmetrie 4/mmm besetzen, die im Hauchecornit mit Bi- und Sb-Atomen besetzt ist. Entsprechend muß dann das Te-Atom von acht Ni-Atomen mit Ni-Te \sim 2,70 Å (8x) in Form eines tetragonalen Prismas umgeben sein.

IX. Cu-Ag-Au-Telluride

In der hexagonalen Phase Cu₂Te (NOWOTNY & ZEMANN, 1950), die als ident mit dem Mineral Weissit anzusehen ist (RAMDOHR, 1938; THOMPSON, 1949; HOCART & MOLE, 1952), wird das Te-Atom (Punktsymmetrie 6mm) von sechs Cu-Atomen mit Te-Cu = 2,67 Å (6x) und von einem weiteren Te-Atom mit Te-Te = 2,82 Å umgeben. Dieser Te-Te-Abstand ist innerhalb des Fehlers gleich groß wie die kürzesten Te-Te-Abstände im elementaren Tellur (CHERIN & UNGER, 1967).

Im System Cu-Te (vgl.PATZAK, 1956) wurde weiters die rhombische Phase CuTe beschrieben, und ihre Kristallstruktur von ANDERKO und SCHUBERT (1954) bestimmt. Natürliche Kristalle dieser Phase wurden von CAMERON & THREADGOLD (1961) unter dem Namen Vulkanit beschrieben. In der ausgeprägten Schichtstruktur dieses Minerals ist das Te-Atom mit der Punktsymmetrie mm einseitig von vier Cu-Atomen mit Te-Cu = 2,60 Å (2x) und 2,76 Å (2x) umgeben (Abb. 2).



Abb. 2. Koordinationspolyeder um die Te-Atome in den Mineralen Vulkanit und Hessit. Einige ausgewählte interatomare Abstände (発) und Winkel (°) sind eingezeichnet.

Von den auch in der Natur auftretenden Phasen im System Ag-Te (vgl. KRACEK et al., 1966; STUMPFL & RUCKLIDGE, 1968) ist nur die Kristallstruktur des Minerals Hessit, Ag_Te-III, hinlänglich genau bekannt (ROWLAND & BERRY, 1951; FRUEH, 1959b, 1961). Das Koordinationspolyeder des Te-Atoms im Hessit ist ebenso wie jenes im Vulkanit in Abb. 2 dargestellt. Wie daraus ersichtlich, zeigt das Te-Ag, Polyeder keine klar erkennbare Symmetrie in der Anordnung der einzelnen Ag-Atom-Liganden.

In den Kristallstrukturen der Minerale Rickardit, $Cu_{4-x}Te_2$, tetragonal (FORMAN & PEACOCK, 1949) sowie Petzit, Ag_3AuTe_2 , kubisch (FRUEH, 1959a; CHAMID et al., 1978), liegt das Te-Atom auf einer vier- bzw. dreizähligen Achse und wird von neun Cu- bzw. sieben (Ag, Au)-Atomen umgeben. Wie zu erwarten, sind die mittleren Te-Cu-Abstände deutlich kürzer als die mittleren Te-(Ag, Au)-Abstände. In Abb. 3 ist jeweils ein Koordinationspolyeder um die Te-Atome dieser Minerale dargestellt, und einige ausgewählte interatomare Abstände sind eingetragen. In beiden Fällen sind die Koordinationspolyeder um die Te-Atome einander ähnlich: acht bzw. sechs Metallatome sind in Form eines gewellten Ringes um das Te-Atom angeordnet, während das letzte Metallatom auf der vier- bzw. dreizähligen Achse liegt und so das Koordinationspolyeder ergänzt.



Abb. 3. Schematische Darstellung der Koordinationspolyeder um die Te-Atome in den Mineralen Rickardit und Petzit. Im ersten Fall wurde eine Ebene parallel (001), im zweiten Fall eine Ebene parallel (111) durch den Schwerpunkt eines Te-Atoms gelegt. Es sind die Normalabstände der einzelnen Atome zu diesen Ebenen, sowie einige interatomare Abstände (R) und Winkel (°) angegeben.

Erwähnt sei noch, daß im Rickardit zwar beide kristallographisch verschiedenen Cu-Atome auf der vierzähligen Achse liegen, daß sich aber ihre Koordinationen wesentlich unterscheiden. Bis 3,40 Å gibt es folgende Nachbarn für das Cu(1)-Atom: Cu(1)-Cu(1) = 2,81 Å (4x), Cu(1)-Cu(2) = 2,59 Å (4x), Cu(1)-Te = 2,65 Å (4x); und für das Cu(2)-Atom: Cu(2)-Cu(1) = 2,59 Å (4x), Cu(2)-Te = 2,82 Å (4x), Cu(2)-Te = 2,72 Å und 3,40 Å,(jé 1 x).

Im Petzit, Ag₃AuTe₂, werden die Edelmetallatome im Bereich bis 3,50 Å wie folgt von Te-Atomen umgeben: Ag-Te = 2,91 Å (2x) und 2,97 Å (2x), sowie von Au-Te = 2,61 Å (2x). Dabei bilden die Te-Atome um das Ag-Atom ein verzerrtes Tetraeder, in dem der Winkel Te-Ag-Te zwischen den beiden weiter entfernt liegenden Te-Atomen 143° beträgt. Eine derartige Verzerrung eines Tetraeders ist charakteristisch für die Koordination um formal einwertiges Silber. Das Au-Atom wird von Te-Atomen exakt linear [2]-koordiniert, sodaß auch für dieses Atom formal die Wertigkeitsstufe 1+ anzunehmen ist. In beiden Fällen gibt es weitere Ag- bzw. Au-Nachbarn ab 3,06 Å.

Zu den Cu-Ag-Au-Telluriden sind weiters vier strukturell eng verwandte Minerale zu zählen (vgl. TUNELL & PAULING, 1952): Calaverit, AuTe₂ (TUNELL & KSANDA, 1935; PERTLIK, 1984c), Krennerit, Au_{4-X}Ag_XTe₂, $x \sim 0.2$ (TUNELL & KSANDA, 1936; TUNELL & MURATA, 1950; PERTLIK, 1984b) und Sylvanit, AuAgTe₄, (TUNELL, 1941; PERTLIK, 1984a) sowie die zu Sylvanit isotype Cu-Verbindung Kostovit, AuCuTe₄ (TERZIEV, 1966; VAN TENDELOO & AMELINCKX, 1986). In diesen Kristallstrukturen werden die Atome der ersten Nebengruppe jeweils verzerrt oktaedrisch von Te-Atomen umgeben: diese Koordinationspolyeder werden über gemeinsame Te-Te-Kanten zu mehr oder minder stark gewellten Schichten verbunden, die ihrerseits über kurze Te-Te-Abstände vernetzt werden. Damit treten neben isolierten Te-Polyedern [Krennerit, Atom Te(2)] auch "dimere Te-Polyeder" mit [Te-Te] -Hanteln und Te-Te-Abständen von 2,86 Å bis 3,09 Å auf. In der Struktur des Krennerits konnte erstmals auch ein "trimeres Te-Polyeder", bestehend aus einer [Te-Te-Te] -Gruppe mit der Symmetrie m und Te-Te-Abständen von 2,88 Å belegt werden. In Abb. 4 sind die verschiedenen Te-Polyeder dargestellt, in Tab. 3 wurden die interatomaren Abstände und Bindungswinkel zusammengestellt.

Tabelle 3: Zusammenstellung der Te-Ligand-Abstände (<3,30 Å) und deren Bindungswinkel (°) in den Mineralen Calaverit, Krennerit und Sylvanit (PERTLIK 1984 c, b, a). Diese Grenze wurde entsprechend der Summe der effektiven Atomradien plus 10% angenommen (cf. PAULING, 1960). Die Standardabweichungen betragen maximal 0,01 Å bzw. 1°.

<u>Calaverit:</u>

Te(1)	– Au(2)	= 2,67	Au(2)	- Te(1)	— Au(1)	=	97
	– Au(1)	= 2,90			- Au(1')	=	95
	- Au(l')	= 3,03			- Te(3)	=	98
	– Te(3)	= 3,09	Au(1)	- Te(1)	- Au(1')	=	96
					- Te(3)	=	164
			Au(1')	- Te(1)	- Te(3)	=	88
Te(2)	– Au(2)	= 2,69	Au(2)	- Te(2)	- Au(1)	=	100
	– Au(1)	= 2,83			- Au(1')	=	93
	- Au(1')	= 3,13			- Te(4)	=	102
	- Te(4)	= 2,87	Au(1)	- Te(2)	- Au(1')	=	95
					- Te(4)	=	96
			Au(1')	- Te(2)	- Te(4)	=	160
Te(3)	– Au(1)	= 2,65	Au(1)	- Te(3)	– Au(2)	=	100
	– Au(2)	= 2,77			- Au(2')	=	93
	- Au(2')	= 3,16			- Te(1)	=	101
	- Te(1)	= 3,09	Au(2)	– Te(3)	- Au(2')	=	96
					- Te(1)	=	92
			Au(2')	– Te(3)	- Te(1)	=	162
Te(4)	- Au(1)	= 2,69	Au(1)	- Te(4)	- Au(2)	=	100
	– Au(2)	= 2,81			- Au(2')	=	92
	- Au(2')	= 3,15			- Te(2)	=	102
	- Te(2)	= 2,87	Au(2)	- Te(4)	- Au(2')	=	95
					- Te(2)	=	97
			Au(2')	- Te(4)	- Te(2)	=	160

<u>Krennerit:</u>

Te(1)	- Au(2)	= 2,69	Au(2)	- Te(1)	- Te(5)	=	101	2x
	- Te(5)	= 2,88 2x	Te(5)	- Te(1)	- Te(5')	=	96	
	- 、 ,		-					
Te(2)	- Au(2)	= 2,70	Au(2)	- Te(2)	– Au(3)	=	105	2x
- 、 ,	- Au(3)	= 2,73 2x	Au(3)	- Te(2)	- Au(3')	=	97	
	•							
Te(3)	- Au(1)	= 2,70	Au(1)	- Te(3)	– Au(3)	=	104	
. ,	- Au(3)	= 2,67			- Te(4)	=	103	
	- Te(4)	= 2,86	Au(3)	- Te(3)	- Te(4)	=	99	
	•							
Te(4)	- Au(2)	= 2,99	Au(2)	- Te(4)	- Au(2')	=	94	
•	- Au(2')	= 3, 11			- Au(3)	=	98	
	– Au(3)	= 2,70			- Te(3)	=	95	
	- Te(3)	= 2,86	Au(2')	- Te(4)	– Au(3)	=	96	
					- Te(3)	=	160	
			Au(3)	- Te(4)	- Te(3)	=	101	
Te(5)	– Au(1)	= 3,15	Au(1)	- Te(5)	- Au(1')	=	95	
	- Au(1')	= 2,88			– Au(3)	=	93	
	- Au(3)	= 2,68			- Te(1)	=	163	
	- Te(1)	= 2,88	Au(1')	- Te(5)	– Au(3)	=	102	
					- Te(1)	=	92	
			Au(3)	- Te(5)	- Te(1)	=	101	
Sylvan	it:							
Te(1)	– Au	= 2,68	Au	- Te(1)	– Ag	=	98	
1	– Ag	= 2,93			– Ag'	=	94	
	- Ag'	= 3,23			- Te(2)	=	104	
	- Te(2)	= 2,82	Ag	- Te(1)	- Ag'	=	93	
			-		- Te(2)	=	96	
			Ag'	- Te(1)	- Te(2)	=	159	

 $Te(2) - Au = 2,69 \quad Au - Te(2) - Ag = 106$ - Ag = 2,74 $- Te(1) = 2,82 \quad Ag - Te(2) - Te(1) = 106$



Abb. 4. Koordinationspolyeder um die Te-Atome in den Mineralen Calaverit, Krennerit und Sylvanit. Die interatomaren Abstände sind in (Å) angegeben und alle Liganden bis 3,30 Å eingezeichnet.

Im Gegensatz zu den Telluriden des Markasit-Typs mit Te-Te-Abständen von $\sim 2,90$ Å treten in den Te-Te-Hanteln von Sylvanit, Krennerit und Calaverit Te-Te-Abstände auf, die den Te-Te-Abständen im metallischen Tellur ent-sprechen. Dies deutet darauf hin, daß der Bindungscharakter in diesen Verbindungen verschieden ist von jenem in den Strukturen des Markasit-Typs. Für diese Annahme spricht auch die unterschiedliche Härte dieser Minerale. Frohbergit und Mattagamit sowie auch Markasit haben eine Härte, die nach der Mohs'schen Härteskala ungefähr 6 entspricht, indessen weisen die drei er-wähnten Ag-Au-Telluride Härten zwischen 2 und 3 (nach Mohs) auf. Zu bemerken ist, daß anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen für synthetische Phasen, die in ihrer Gittermetrik und chemischen Zusammensetzung den Mineralien Calaverit (VAN TENDELOO et al., 1983a), Krennerit (VAN TENDELOO et al., 1984), Sylvanit (VAN TENDELOO et al., 1983b) und Kostovit (VAN TENDELOO & AMELINCKX, 1986) entsprechen, gezeigt werden konnte, daß es sich in allen vier Fällen um inkommensurable, modulierte Strukturen handelt.

Im Zusamenhang mit einer Besprechung der Kristallstrukturen von Cu-Ag-Au-Telluriden sind noch die Strukturbestimmungen der Minerale Montbrayit, Au₂Te₃ (PEACOCK & THOMPSON, 1946b; BACHECHI 1971, 1972) und Stützit, Ag_{5-x}Te₃ (HONEA, 1964; IMAMOV & PINSKER, 1966) zu erwähnen. In beiden Fällen ergeben sich aufgrund der Strukturbeschreibungen kristallchemisch unwahrscheinliche Atomabstände, sodaß vor einer Diskussion eine Neubearbeitung unerläßlich scheint.

X. Telluride des Strukturtyps "Tetradymit"

Die Kristallstruktur des Tetradymits, BizTezS, wurde von HARKER (1934) anhand von 30 Röntgenpulverintensitäten bestimmt. Die Atomanordnungen von Tetradymit selbst sowie von allen davon abgeleiteten Strukturen können als deformierte kubische Dichtestpackungen angesehen werden; die einzelnen parallel (00.1) liegenden Schichten bestehen jeweils aus einer Atomart. Prinzipiell weist jedes Atom eine verzerrt oktaedrische [6]-Koordination auf, wobei jeweils drei Nachbarn in den beiden benachbarten Schichten liegen. Neben den Bi-S-Abständen von 3,05 Å und den Bi-Te-Abständen von 3,12 Å sind vor allem Te-Te-Abstände von 3.69 🖁 auffällig. Da die hier beobachteten Te-Te-Abstände um 5,43% größer sind als der kürzeste Te-Te-Abstand von 3,50 🖁 zwischen verschiedenen Ketten im elementaren Tellur (CHERIN & UNGER, 1967), sind die interatomaren Wechselwirkungen zwischen Te-Te im Tetradymit als gering zu erachten; damit ist auch eine Erklärung für die gute Spaltbarkeit dieses Minerals senkrecht zur Wirtelachse gegeben. Zu bemerken ist, daß anhand kristallchemischer Überlegungen von PÄULING (1975) für Tetradymit eine Atomanordnung in Raumgruppe R $\overline{3}$ und den Gitterkonstanten a = 10,697 \widehat{A} und c = 28,174 🛱 zur Diskussion gestellt wurde, die bis heute experimentell nie mit Sicherheit verifiziert werden konnte.

Der Übergang von BigTe₃, Tellurobismutit, zu BigTe₂S ist, wie LANGE (1939) zeigen konnte, diskontinuierlich; somit müssen die Minerale Tellurobismutit und Tetradymit als zwei verschiedene Verbindungen angesehen werden. Das Mineral Kawazulit, BigTe₂Se, stellt nach KATO (1970) die zu Tetradymit isotype Selenverbindung dar.

In Abb. 5 sind neben der Kristallstruktur des Tetradymits auch jene der Minerale Tsumoit (SHIMAZAKI & OZAWA, 1978; YAMANA et al., 1979), Tellurantimon (THORPE & HARRIS, 1973), Tellurobismutit (FRONDEL, 1940a, 1940b; EFFENBERGER & PERTLIK, 1987) und Pilsenit (YAMANA et al., 1979; OZAWA & SHIMAZAKI, 1982), mit ihren Schichtabfolgen schematisch dargestellt. Bei all diesen, im weitesten Sinn trigonalen Strukturen treten in Richtung der Wirtelachse unterschiedliche Schichtfolgen und dementsprechend variable Identitätsperioden auf. Eine Zusammenstellung der wichtigsten kristallographischen Daten der Minerale des Typs Tetradymit ist in Tab. 4 gegeben. Zusätzlich wurden in diese Tabelle auch die Daten jener Minerale aufgenommen. die aufgrund ihrer Gittermetrik und ihrer Symmetrie oder ähnlicher Pulverdiagramme zum Strukturtyp Tetradymit im weitesten Sinn zu stellen sind, deren Kristallstruktur selbst jedoch unbekannt ist. Vermutlich gehört auch das Mineral Csiklovait, BizTe (S,Se)z, zu diesem Typ; da KOCH & GRASSELLY (1948) keine Angaben bezüglich Kristallsystem und Gittermetrik gaben, ist eine Anführung unterblieben.

Tabelle 4: Zusammenstellung von Telluriden, die Stapelvarianten des Strukturtyps "Tetradymit" darstellen bzw. von denen aufgrund ihrer Gittermetrik dieser Strukturtyp anzunehmen ist.

a) Mineralname und Literaturhinweise c) Raumgruppe (n.b. = nicht bestimmt)			b) chemische Formel (idealisiert) d) Gitterkonstanten a und c in R		
a	b	с	d		
Aleksit LIPOVETSKII et al., 1978	PbBi2 ^{Te2S2}	n.b.	4,238	79,76	
Hedleyit WARREN & PEACOCK, 1945 BROWN & LEWIS, 1962	Bi ₇ Te ₃	n.b.	4,46	118,8	
Inaodit	Bi_TeS	P3m1	4,248	23,22	

				Te2——×
				Bi 1
				— Te1 —
				Bi2
				Bi 2
				Te1
	Sx	Te2 —— ×	Te2——×	Bi1
	——— Bi	Sp	———Ві	Te2
—Tel—	Te	—-Te 1 —	—_Te1—	— Bil —
Tel	Te	Te1	Tel	Te1
——Bil	————Bi	Sb	——— Bi	——Bi 2
— Te 2 —	—s—	— Te2 —	— Te 2 —	——Bi 2——
Bi2	Bi	Sb	Bi	Te I ———
——— Te3	——— Te	Tel	———Tel	——Bil
—Bi3—	— Te —	—Te 1	— Te 1	—_ Te 2—_
Bi3 3.27	Ві ———	Sb	Bi	Bi1
Te 3 317	——-S	Te2	——— Te 2	Te 1
—Bi2 — 314	— Bi—	—Sb	—Bi—	— Bi 2 —
Te2	Te 269	Tel 272	Te1	Bi2
——Bi1 304	Te 212	Te1 300	Tel 306	Tel 312
— Te1 — 3.64	—Bi — 3.12	—Sb— 3.00	—Bi — 3.26	
Te 1^ 5.00	S	Te2 —— × 317	Te 2	Te 2 — × 3.33
Tsumoit BiTe	Tetradymit Bi ₂ Te ₂ S	Tellurantimon Sb ₂ Te ₃	Tellurobismutit Bi ₂ Te 3	Pilsenit Bi 4 Te 3

Abb. 5. Schematische Darstellung der Schichtabfolge in jenen Strukturen, die vom Strukturtyp "Tetradymit" ableitbar sind. Diese Strukturen lassen sich als deformierte kubische Dichtestpackungen beschreiben; die kürzesten interatomaren Abstände sind angegeben. Weiters ist die Identitätsperiode in Richtung der Wirtelachse (X) markiert.

XI. Schlußbetrachtung

Wie aus der Übersicht über die bekannten Kristallstrukturen natürlicher Telluride hervorgeht, ist die Kristallchemie des formal zweifach negativ geladenen Tellurs sehr komplex und ähnlich vielfältig wie die der Sulfide. Daneben spielen zusätzlich auch Schrägbeziehungen zu den Elementen der V. Hauptgruppe offensichtlich eine bedeutendere Rolle, als oft angenommen wird. Dieser Schluß muß vor allem aufgrund der Kristallstrukturuntersuchungen des "Tellurfahlerzes" gezogen werden. Weiters kann in den Verbindungen dieses Elements ein Übergang von einem reinen "Chalkogen" zu einem Element mit partiell metallischem Charakter, das Legierungen mit Übergangselementen bilden kann, beobachtet werden (wie etwa im Mineral Telluropalladinit). Die beobachtete Vielfältigkeit der möglichen Koordinationen erlaubt es nicht, einfache Gesetzmäßigkeiten in der Kristallchemie dieses Elements abzuleiten. Es darf auch angenommen werden, daß eine fortschreitende Kenntnis der zahlreichen, bisher strukturell nicht untersuchten Minerale das Spektrum der Koordinationschemie für dieses Element noch erweitern wird. Es mangelt sicherlich nicht an interessierten Forschergruppen, solche Untersuchungen durchzuführen. Die Problematik liegt vielmehr darin, daß die Telluride eine Mineralgruppe darstellen, die in der Regel schlecht kristallisiert sind und nur selten Einkristalle bilden, wie sie für genaue Strukturbelegungen erforderlich sind.

<u>Literatur</u>

- ANDERKO K., SCHUBERT K. (1954): Untersuchungen im System Kupfer-Tellur. Z. Metallkde. 45, 371-378.
- BACHECHI F. (1971): Crystal structure of montbrayite. Nat. Phys. Science 231, 67-68.
- BACHECHI F. (1972): Synthesis and stability of montbrayite, Au₂Te₃. Amer. Mineral. 57, 146-154.
- BERRY L. G., THOMPSON R. M. (1962): X-ray powder data for ore minerals: The Peacock atlas. New York: The geological society of America.
- BROSTIGEN G., KJEKSHUS A. (1970): Compounds with the marcasite type crystal structure V. The crystal structures of FeS₂, FeTe₁, and CoTe₂. Acta Chem. Scand. 24, 1925–1940.
- BROSTIGEN G., KJEKSHUS A., RØMMING C. (1973): Compounds with the marcasite type crystal structure VIII. Redetermination of the prototype. Acta Chem. Scand. 27, 2791-2796.
- BROWN A., LEWIS B. (1962): The systems bismuth-tellurium and antimonytellurium and the synthesis of the minerals hedleyite and wehrlite. Phys. Chem. Solids, 23, 1597-1604.
- CABRI L. J., ROWLAND J. F., LAFLAMME J. H. G., STEWART J. M. (1979): Keithconnite, telluropalladinite and other Pd-Pt tellurides from the Stillwater complex, Montana. Can. Mineral. 17, 589-594.
- CAMERON E. N., Threadgold I. M. (1961): Vulcanite, a new copper telluride from Colorado, with notes on certain associated minerals. Amer. Mineral. 46, 258-268.
- CECH F., VAVRIN I. (1978): Poubaite, PbBi2 (Se, Te, S)4, a new mineral. N. Jb. Miner. Mh. 9-19.
- CHAMID S., POBEDIMSKAYA E. A., SPIRIDINOV E. M., BELOV N. V. (1978): Refinement of the structure of petzite AuAg₃Te₂. Kristallografiya 23, 483-486 (Sov. Phys. Crystallogr. 23, 267-269, engl. Übersetzung).
- CHERIN P., UNGER P. (1967): Two-dimensional refinement of the crystal structure of tellurium. Acta Cryst. 23, 670-671.
- CHILDS J. D., HALL S. R. (1973): The crystal structure of michenerite, PdBiTe. Can. Mineral. 12, 61–65.
- DE JONG W. F. (1926): Die Struktur des Tiemannit und Koloradoit. Z. Krist. 63, 466-472.
- EFFENBERGER H., PERTLIK F. (1987): Hydrothermalsynthese und Kristallstruktur von stöchiometrischem Tellurantimon, Sb₂Te₃, und Tellurobismutit, Bi₂Te₃. Mitt. Österr. Min. Ges. 132, 157–161.
- FORMAN S. A., PEACOCK M. A. (1949): Crystal structure of rickardite, $Cu_{4-x}Te_2$. Amer. Mineral. 34, 441-451.
- FRONDEL C., (1940a): Redefinition of tellurobismuthite. Amer. Mineral. 25, 208.

- FRONDEL C. (1940b): Redefinition of tellurobismuthite and vandiestite. Amer. Journ. Sci. 238, 880–888.
- FRUEH A. J. Jr. (1959a): The crystallography of petzite, AggAuTeg. Amer. Mineral. 44, 693-701.
- FRUEH A. J. Jr. (1959b): The structure of hessite, Ag₂Te-III. Z. Krist. 112, 44-52.
- FRUEH A. J. Jr (1961): The use of zone theory in problems of sulfide mineralogy, part III; polymorphism of AggTe and AggS. Amer. Mineral. 46, 654-660.
- FURUSETH S., SELTE K., KJEKSHUS A. (1965): Redetermined crystal structures of NiTe₂, PdTe₂, PtS₂, PtSe₂, and PtTe₂. Acta Chem. Scand. 19, 257–258.
- GAIT R. I., HARRIS D. C. (1972): Hauchecornite-antimonian, arsenian and tellurian varieties. Can. Mineral. 11, 819-825.
- GAIT R. I., HARRIS D. C. (1980) Arsenohauchecornite and tellurohauchecornite: new minerals in the hauchecornite group. Min. Mag. 43, 877-878.
- GENKIN A. D., ZHURAVLEV N. N., SMIRNOVA E. M. (1963): Moncheite and kotulskite – new minerals – and the composition of michenerite. Zapiski Vses. Mineralog. Obshch. 92, 33-50 (russisch). (Ref.: Amer. Mineral. 48, 1181).
- GRØNVOLD F., HARALDSEN H., KJEKSHUS A. (1960): On the sulfides, selenides and tellurides of platinum. Acta Chem. Scand. 14, 1879-1893.
- HÄKLI T. A., VUORELAINEN Y., SAHAMA T. G. (1965): Kitkaite (NiTeSe), a new mineral from Kuusamo, northeast Finland. Amer. Mineral. 50, 581–586.
- HARKER D. (1934): The crystal structure of the mineral tetradymite, Big TegS. Z. Krist. 89, 175-181.
- HAWLEY J. E., BERRY L. G. (1958): Michenerite and froodite, palladium bismuthide minerals. Can. Mineral. 6, 200-209.
- HEYDEMANN A. (1969): Chapter 12 Tables. In: Handbook of Geochemistry, Vol. I (K. H. Wedepohl, ed.). Berlin-Heidelberg-New York: Springer.
- HOCART R., MOLE R. (1952): Synthèse de deux tellurures de cuivre par compression des poudres cristallines de cuivre et de tellure. Comptes rendus 234, 111-113.
- HONEA R. M. (1964): Empressite and stuetzite redefined. Amer. Mineral. 49, 325-338.
- HUDSON D. R., ROBINSON B. W., VIGERS R. B. W., Travis G. A. (1978): Zoned michenerite - testibiopalladinite from Kambalda, Western Australia. Can. Mineral. 16, 121–126.
- IMAMOV, R. M., PINSKER, Z. G. (1966): Determination of the crystal structure of the hexagonal phase in the silver-tellurium system. Kristallografiya 11, 182-190. (Sov. Phys. Crystallogr. 11, 182-188, engl. Ubersetzung.)
- KALBSKOPF, R. (1974): Synthese und Kristallstruktur von Cu_{12-x} Te₄S_{A3}, dem Tellur-Endglied der Fahlerze. Tschermaks Min. Petr. Mitt. 21, 1-10.
- KATO A. (1970): Introduction to Japanese minerals. Geol. Surv. Japan, 87-88. (Ref.: Amer. Mineral. 57, 1312).
- KINGSTON G. A. (1966): The occurence of platinoid bismuthotellurides in the Merensky Reef at Rustenburg platinum mine in the western Bushveld. Min. Mag. 35, 815-834.

- KOCH S., GRASSELLY J. (1948): Bismuth minerals in the Carpathian basin. Acta Univ. Szeged., Sec. sci. nat., Acta mineral., petrogr. 2, 1-30. (Ref.: Amer. Mineral. 35, 333).
- KOCMAN V., NUFFIELD E. W. (1974): The crystal structure of antimonian hauchecornite from Westphalia. Can. Mineral. 12, 269–274.
- KOSTOV I. (1968): Notation and genetic significance of crystal habits. In: Intern. Mineral. Assoc., V Gen. Meeting, Pap. a. Proc., Cambridge, 100-109.
- KOSTOV I. (1972): The structural patterns of crystal faces and crystal growth. Krist. u. Techn. 7, 27-35.
- KOSTOV I., MINCEVA-STEFANOVA J. (1981): Sulphide minerals. Crystal chemistry parageneses and systematics. Sofia: Publishing house of the Bulgarian academy of sciences.
- KOVALENKER V. A., BEGIZOV V. D., EVSTIGNEEVA T. L., TRONEVA N. V., RYABIKIN V. A. (1979): Maslovite, PtBiTe: A new mineral from the October copper-nickel deposit. Geol. rud. mestor. 21, 94-104 (russisch). (Ref.: Amer. Mineral. 65, 406-407.)
- KRACEK F. C., KSANDA C. J., CABRI L. J. (1966): Phase relations in the silvertellurium system. Amer. Mineral. 51, 14-28.
- LANGE P. W. (1939): Ein Vergleich zwischen BigTeg und BigTegS. Naturwiss. 27, 133-134.
- LIPOVETSKII A. G., BORODAEV Y. S., ZAV'YALOV E. N. (1978): Aleksite, PbBi2Te2S2, a new mineral. Zap. Vses. Mineral. Obshch. 107, 315-321 (russisch). (Ref.: Amer. Mineral. 64, 652.)
- MATKOVIC P., SCHUBERT K. (1978): Kristallstruktur von PdgTey. J. Less-Common Met. 58, P 39-P 46.
- NOWACKI W. (1969): Zur Klassifikation und Kristallchemie der Sulfosalze. Schweiz. Min. Petr. Mitt. 49, 109–156.
- NOWOTNY H., ZEMANN J. (1950): Die Kristallstruktur von Weissit. Österr. Akad. Wiss. Math. naturw. Kl. Anzeiger Jg. 1950, 1–2.
- OFTEDAL I. (1927): Über einige Kristallstrukturen vom Typus NiAs. Z. Phys. Chem. 128, 135-153.
- OZAWA T., SHIMAZAKI H. (1982): Pilsenite redefined and wehrlite discredited. Proc. Japan Acad. 58, 291–294. (Ref.: Amer. Mineral. 69, 215.)
- PATZAK I. (1956): Über die Struktur und die Lage der Phasen im System Kupfer-Tellur. Z. Metallkde. 47, 418-420.
- PAULING L. (1960): The nature of the chemical bond. Ithaca, N. Y.: Cornell University Press.
- PAULING L. (1975): The formula, structure, and chemical bonding of tetradymite, Bi44 TeA3Sg, and the phase Bi44 TeA5S6. Amer. Mineral. 60, 994-997.
- PEACOCK M. A. (1941): On joseite, grünlingite, oruetite. Univ. Toronto Studies, Geol. Ser. 46, 83-105.
- PEACOCK M. A., THOMPSON R. M. (1946a): On melonite from Quebec and the crystal structure of NiTe₂. Amer. Mineral. 31, 204.
- PEACOCK M. A., THOMPSON R. M. (1946b): Montbrayite, a new gold telluride. Amer. Mineral. 31, 204 und 515-526.

- PERTLIK F. (1984a): Kristallchemie natürlicher Telluride I: Verfeinerung der Kristallstruktur des Sylvanits, AuAgTey. Tschermaks Min. Petr. Mitt. 23, 203–212.
- PERTLIK F. (1984b): Crystal chemistry of natural tellurides II: Redetermination of the crystal structure of krennerite, $(Au_{1-x}Ag_x)Te_2$ with $x \sim 0.2$. Tschermaks Min. Petr. Mitt. 33, 253-262.
- PERTLIK F. (1984c): Kristallchemie natürlicher Telluride III: Die Kristallstruktur des Minerals Calaverit, AuTeg. Z. Krist. 169, 227-236.
- PERTLIK F. (1986): Strukturverfeinerung der synthetischen Verbindung FeTe₂ (Frohbergit). Anz. Österr. Akad.Wiss., Math.-naturw. Kl. 123, 123-125.
- PMMRG: Platinum metal mineral research group, Kweiyang institute of geochemistry, (1974): Tellurostibnide of palladium and nickel and other new minerals and varieties of platinum metals. Geochimica 3, 169-181 (chinesisch). (Ref.: Amer. Mineral. 61, 182).
- RAMDOHR P. (1938): Erzmikroskopische Untersuchungen an einigen seltenen oder bisher wenig beachteten Erzmineralien. Zentralbl. Miner. Jg. 1938, 129-136.
- RAMSDELL L. S. (1925): The crystal structure of some metallic sulfides. Amer. Mineral. 10, 281-304.
- ROWLAND J. F., BERRY L. G. (1951): The structural lattice of hessite. Amer. Mineral. 36, 471-479.
- SHIMAZAKI H., OZAWA T. (1978): Tsumoite, BiTe, a new mineral from the Tsumo mine, Japan. Amer. Mineral. 63, 1162-1165.
- SINDEEVA, N. D. (1964): Mineralogy and types of deposits of selenium and tellurium. New York London Sydney: John Wiley & Sons.
- SPRINGER G. (1969): Electronprobe analyses of tetrahedrite. N. Jb. Miner. Mh. 24-32.
- STUMPFL E. F., Rucklidge J. (1968): New data on natural phases in the system Ag-Te. Amer. Mineral. 53, 1513-1522.
- TENGNER S. (1938): Über die Phasen CoTe-CoTe₂ und NiTe-NiTe₂. Naturwiss. 26, 429.
- TERZIEV G. (1966): Kostovite, a gold-copper telluride from Bulgaria. Amer. Mineral. 51, 29-36.
- THOMPSON R. M. (1946): Goldfieldit = tellurian tetrahedrite. Univ. Toronto Studies, Geol. Series 50, 77-78.
- THOMPSON R. M. (1947): Frohbergite, FeTe $_2$, a new member of the marcasite group. Amer. Mineral. 32, 210.
- THOMPSON R. M. (1948): Pyrosyntheses of telluride minerals. Amer. Mineral. 33, 209-210.
- THOMPSON R. M. (1949): The telluride minerals and their occurence in Canada. Amer. Mineral. 34, 342-382.
- THORPE R. I., HARRIS D. C. (1973): Mattagamite and tellurantimony, two new telluride minerals from Mattagami lake mine, Matagami area, Quebec. Can. Mineral. 12, 55-60.
- TUNELL G. (1941): The atomic arrangement of sylvanite. Amer. Mineral. 26, 457-477.

- TUNELL G., KSANDA C. J. (1935): The crystal structure of calaverite. J. Wash. Acad. Science 25, 32-33.
- TUNELL G., KSANDA C. J. (1936): The crystal structure of krennerite. J. Wash. Acad. Science 26, 507-509.
- TUNELL G., MURATA K. J. (1950): The atomic arrangement and chemical composition of krennerite. Amer. Mineral. 35, 959-984.
- TUNELL G., PAULING L. (1952): The atomic arrangement and bonds of the goldsilver ditellurides. Acta Cryst. 5, 375-381.
- VAN TENDELOO G., GREGORIADES P., AMELINCKX S. (1983a): Electron microscopy studies of modulated structures in (Au, Ag)Te₂: Part I. Calaverit. AuTe₂. J. Solid State Chem. 50, 321-334.
- VAN TENDELOO G., GREGORIADES P., AMELINCKX S. (1983b): Electron microscopic studies of modulated structures in (Au, Ag)Te₂: Part II. Sylvanite. AgAuTe₄. J. Solid State Chem. 50, 335-361.
- VAN TENDELOO G., AMELINCKX S., GREGORIADES P. (1984): Electron microscopic studies of modulated structures in (Au, Ag)Te₂. III. Krennerit. J. Solid State Chem. 53, 281-289.
- VAN TENDELOO G., AMELINCKX S. (1986): High-resolution electron-microscopic study of the modulated structure of kostovite (Cu_{1-x} Au_{1+x} Te₄). Acta Cryst. B 42, 121-130.
- WARREN H. V., PEACOCK M. A. (1945): Hedleyite, a new bismuth telluride from British Columbia, with notes on wehrlite and some bismuth-tellurium alloys. Univ. Toronto Studies, Geol. Ser. 49, 55-69.
- YAMANA K., KIHARA K., MATSUMOTO T. (1979): Bismuth tellurides: BiTe and BiyTeg. Acta Cryst. B 35, 147–149.
- YUSHKO-ZAKHAROVA O. E. (1964): A new mineral-nickel telluride. Doklady Akad. Nauk SSSR 154, 613-614 (russisch). (Ref.: Amer. Mineral. 49, 1151.)
- ZAV'YALOV E. N., BEGIZOV V. D. (1977): Rucklidgeite, (Bi, Pb)₃Te₄, a new mineral from the Zod and Kochkar gold ore deposits. Zapiski Vses. Mineralog. Obsh. 106, 62-68 (russisch). (Ref.: Amer. Mineral. 63, 599.)
- ZAV'YALOV E. N., BEGIZOV V. D. (1981): The new bismuth mineral ingodite, BigTeS. Zapiski Vses. Mineralog. Obsh. 110, 594-600 (russisch). (Ref.: Amer. Mineral. 67, 855.)
- ZAV'YALOV E. N., BEGIZOV V. D. (1982): Sulphotsumoite, BiaTeaS, a new bismuth mineral. Zapiski Vses. Mineralog. Obsh. 111, 316-320 (russisch). (Ref.: Amer. Mineral. 68, 1250.)
- ZAV'YALOV E. N., BEGIZOV V. D., TEDCHUK V. Y. (1984): Additional data on the chemical composition of ingodite. Zapiski Vses. Mineralog. Obsh. 113, 31-35. (Ref.: Amer. Mineral. 70, 220.)
- ZEMANN J. (1974): Tellurium. 52-A. Crystal chemistry. In: Handbook of Geochemistry, Vol. II-4 (K. H. Wedepohl, ed.) Berlin-Heidelberg-New York: Springer.