

## Fundamentos cristaloquímicos de la sistemática general de los sulfuros y sulfosales metálicos

M.O., FIGUEIREDO<sup>(1)</sup>, J.L., BRIANSÓ<sup>(2)</sup>, M.J., BASTO<sup>(3)</sup> y A. ALVAREZ<sup>(2)</sup>

(1) Centro de Cristalografía y Mineralogía I.I.C.T., Alameda Afonso Henriques 41, 4º, E, 1000 Lisboa, Portugal.

(2) Dpt. de Cristalografía y Mineralogía, Universidad Autónoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, España.

(3) LAMPIS, Instituto Superior Técnico, Avd. Rovisco Pais, 1000 Lisboa, Portugal.

### RESUMEN

Se revisan las principales tendencias que han orientado las clasificaciones que hasta el momento han sido propuestas para los sulfuros y los sulfosales. Se exponen los fundamentos cristaloquímicos para un esquema de clasificación de base estructural que tiene en cuenta los aspectos particulares del enlace químico en estos compuestos. Se utiliza la definición de tipo estructural expuesta en la sistemática general de las estructuras inorgánicas (Lima de Faria y Figueiredo 1976) y las propuestas surgidas para la reformulación del sistema clasificatorio (Figueiredo 1984). Se clasifican los tipos de acuerdo con la multiplicidad de las unidades estructurales: monoatómicas, en configuraciones de empaquetamiento aniónico y atómicas (subdivididas en poliméricas, policationicas y polianiónicas) y en las demás configuraciones estructurales. Estas se agrupan en cuatro órdenes, de acuerdo con el grado de dimensionalidad de aquellas unidades: O-D, aniones aislados o grupos finitos de poliedros de coordinación, de cationes interligados o de aniones interligados; 1-D, cadenas; 2-D, capas; 3-D, retículos tridimensionales.

Se anuncia la formación de un banco de datos estructurales, relativo a los sulfuros y sulfosales metálicos.

*Palabras Clave:* Sistemática. Cristaloquímica. Sulfuros. Estructuras cristalinas.

### ABSTRACT

After reviewing the trends in previous systematics of sulphides and sulphosalts, the fundamentals of a crystallochemical classification scheme are presented, taking into account the nature of the chemical bonding. The definition of structure type by Lima de Faria & Figueiredo (1976) and further proposals by Figueiredo (1984) for improvement of the general classification scheme are adopted. Structure types are classified according to the rank of the structural units—monoatomic in packing configurations and multiatomic in other arrangements, subdivided into polymeric, polycationic and polyanionic—and grouped into four orders depending on the dimensionality of those units: O-D, for isolated or finite groups, eit-

her of coordination polyhedra or of interlinked cations or anions; 1-D, chains; 2-D, sheets; 3-D, frameworks. The implementation of a structural data bank for sulphides and sulphosalts is reported.

*Key words:* Crystallochemical classification. Sulphides. Sulphosalts. Crystalline structures.

### INTRODUCCIÓN

Los sulfuros, incluyendo en sentido amplio los sulfosales, están entre los compuestos que reúnen un doble interés tecnológico, ya que son materiales que presentan propiedades físicas con múltiples aplicaciones técnicas y son, además, materia prima para la extracción de la mayoría de los metales. No es extraño, por tanto, que tengan una extensa bibliografía y que se sintetizen cada año numerosos compuestos al mismo tiempo que se resuelven sus estructuras cristalinas. Todo ello hace urgente la sistematización de este grupo del que se dispone de un gran volumen de datos estructurales. Por otro lado, el conocimiento de los procesos electrónicos involucrados en los enlaces químicos de los sulfuros ha progresado rápidamente por la aplicación de las teorías de los orbitales moleculares y de las bandas de energía, lo que ha conducido al esclarecimiento de las propiedades físicas y del comportamiento de muchos compuestos de este gran grupo químico. Han sido establecidas con éxito correlaciones entre estructuras cristalina, quimismo y propiedades físicas y se han encontrado interesantes repercusiones de tipo técnico-industrial en algunos grupos de sulfuros (incluidos seleniuros y telururos) y sulfosales y, además, se propo-

ne un sistema de clasificación que, a partir de los principios de la sistemática cristaloquímica general desarrollada por Lima de Faria y Figueiredo (1976), contempla de forma ponderada los aspectos particulares de este grupo de compuestos tanto sintéticos como naturales.

## REVISIÓN DE LOS ESQUEMAS DE CLASIFICACIÓN

Las primeras estructuras cristalinas determinadas experimentalmente por difracción de rayos-X, en el grupo de los sulfuros y sulfosales, fueron de dos minerales: la pirita  $\text{FeS}_2$  y la esfalerita  $\text{ZnS}$  (Bragg 1913 (a) (b)). Desde entonces una parte significativa de su cristalografía se ha desarrollado en el campo de la Mineralogía. Así pues, ya en 1929, Gruner formuló una primera tentativa de clasificación basada en la ordenación compacta de los átomos de azufre, sin perder de vista la existencia de enlaces covalentes que dan lugar a la formación de radicales S en algunos minerales. Esta clasificación hacía artificial la distinción entre sulfuros y sulfosales. Para éstas, la mayoría sulfuros complejos, Hofman (1935) propuso el primer esbozo de sistematización teniendo en cuenta la proporción relativa de elementos del grupo VI (S, Se, Te) y del V (As, Sb, Bi), criterio que ha sido posteriormente reutilizado por otros autores. Cronológicamente sigue la tentativa de Hiller (1940), que incluía las sulfosales en el grupo de los sulfuros, tal como hizo Gruner, agrupándolos en once categorías, de acuerdo con el tipo de estructura cristalina que poseían. Más sencilla, pero llevando a suposiciones de correlaciones estructurales erróneas, fué la clasificación sugerida por Berry (1943), el cual tomó como criterio de agrupación de los compuestos las similitudes entre las dimensiones de las celdas elementales cristalinas. Una fuerte incidencia de la geoquímica fue introducida por Kostov (1950/52) en sus primeros trabajos sobre la clasificación de los sulfuros minerales. En su trabajo interviene una componente cristaloquímica, que refleja la naturaleza del enlace químico entre los elementos constituyentes y las propiedades físicas que se derivan, que aparece por primera vez asociada a consideraciones de índole marcadamente paragenética y geoquímica, lo cual es de suma importancia para la optimización de los recursos mineros y para la valoración económica de esos compuestos en la metalurgia extractiva. A pesar de todo, el criterio estructural, como punto de referencia básico recibió nuevos impulsos en los esquemas de clasificación que se formularon en los años siguientes. Hellner (1958) demostró que la mayoría de las estructuras de los sulfuros consisten en empaquetamientos más

o menos compactos de átomos de azufre, con los átomos metálicos en posiciones cristalográficas de coordinación octaédrica y/o tetraédrica, y definió un factor para cuantificar una fracción de ocupación intersticial. Es de señalar que de las cinco clases estructurales consideradas por este autor, una de ellas agrupaba las estructuras idiosincráticas para las cuales no parecía justificado aplicar los criterios de clasificación y otra clase englobaba los compuestos en que sólo una parte de los átomos de azufre podía considerarse que formaban empaquetados compactos. Actitud similar había sido adoptada por Ross (1957), que también consideró estos empaquetados como ordenaciones aniónicas complejas derivadas de estructuras más sencillas. Este trabajo fue publicado en forma de monografía que trataba de la geoquímica, la estructura cristalina y la mineralogía de los sulfuros, en la cual se enfatizaba sobre el papel del empaquetamiento compacto de los azufres, lo que daba lugar a cinco modelos estructurales básicos, relacionados con el empaquetado cúbico compacto y a siete tipos asociados al empaquetado hexagonal compacto, de los cuales, mediante substituciones atómicas, adiciones, defectos o desorden térmico, se derivan un mayor número de formas estructurales.

Los criterios de sistematización establecidos por Nowacky (1969) en un exhaustivo trabajo de compilación de datos estructurales y cristaloquímicos de los sulfuros y sulfosales, constituyen un punto importante en la evolución de los esquemas de clasificación. Este autor establece una fórmula general para las sulfosales,  $\frac{B_m}{C_n} / \frac{C_p}{A} (1) / \frac{A}{A} (2)_r$ , donde B representa átomos del grupo V (As, Sb, Bi), C los elementos del grupo VI (S, Se, Te) y A los átomos metálicos con coordinación distinta (de dos a cuatro para A (1) y de seis a nueve para A (2)),  $\frac{B_m}{C_n}$  representa una unidad estructural constituida por pirámides romboédricas ( $\frac{B}{C_3}$ ) y/o tetraedros ( $\frac{B}{C_2}$ ) que forman configuraciones de dimensiones de grado o (grupos), 1 (cadenas), 2 (capas) y 3 (retículos tridimensionales), pudiendo existir o no átomos adicionales de calcogenios ( $\frac{C_p}{p}$ ). De acuerdo a los principios establecidos por Nowacky, Edenharter (1976) publicó posteriormente unas tablas pormenorizadas de distancias y ángulos entre enlaces en las sulfosales. Autores japoneses presentaron simultáneamente otra propuesta de clasificación estructural para las sulfosales (Takeuchi y Sadanaga 1969), considerando la fórmula general  $\frac{A_m}{T_n} \frac{S_p}{p}$ , en la cual A es un metal (Ag, Cu, Pb) y T un elemento del grupo V y admitiendo que la estructura adoptada por el compuesto viene determinada por la relación dimensional entre los poliedros de coordinación de A y de T. En estos dos trabajos aparece una ambigüedad relativa

a la definición de «sulfosal». Takeuchi y Sadanaga consideran como «sulfuro» aquellos compuestos en los cuales los poliedros de coordinación  $\underline{T}$  son tetraedros ( $\underline{T S}_4$ ), reservando el término de «sulfosal» a aquellos compuestos que solamente contienen pirámides ( $\underline{T S}_3$ ), en cuanto a Nowacky, utiliza genéricamente el término de «sulfosal» para ambas categorías de compuestos. Los autores japoneses proponen, además, que se utilicen los números cuánticos principales de los niveles de valencia de los átomos  $\underline{A}$ , como medida de la dimensión atómica de la estructura. Debe señalarse que su esquema de clasificación permite no sólo una ordenación racional de las sulfosales, sino también adelantar algunas previsiones relativas a los límites morfotrópicos de ciertos tipos estructurales. En un trabajo posterior Takeuchi (1970) separa los sulfuros que no obedecen a la regla general de valencia (Pearson 1964) y subdivide los restantes en polianiónicos, normales y policatiónicos, en función del número de electrones de valencia por unión. Se estaba así iniciando una nueva fase en la evolución de los principios cristalocquímicos para la clasificación de los sulfuros, en la cual ya se tomaban en cuenta aspectos relativos al estado de enlace y a la estructura electrónica de estos materiales. Criterios de clasificación estructural, basados en la configuración espacial de los aniones, fueron utilizados de nuevo por Zoltai (1974), que generalizó el concepto de capa para poder enlazar unidades laminares con lagunas onduladas («corrugated»), de lo que resultó una mayor diversidad de huecos aptos para alojar a los metales, y desarrolló un sistema de codificación estructural adecuado para la descripción de los empaquetamientos compactos. Aspectos innovadores, respecto a los esquemas de clasificación de 1950, fueron introducidos por Kostov en un trabajo publicado en 1978, relativo a las sulfosales de Pb, Ag y Cu, y que amplió posteriormente (Kostov y Stefanova 1982). En ellos el autor consideró la polimerización de las unidades estructurales: planares, axiales, pseudoisométricas e isométricas.

Por otro lado, la idea introducida por Hellner (1958) para la descripción de las ordenaciones estructurales que contienen bloques unidimensionales infinitos de otros sulfuros de estructuras más sencillas, fue introducida nuevamente por Takeuchi (1970, 1978) y por Makovicky (1967, 1981), utilizando este autor el concepto de operador de modulación estructural, que aplicó extensamente a la descripción y clasificación de las sulfosales de Bi i Pb.

Al mismo tiempo que los mineralogistas efectuaban estos intentos de ordenación, la sistemática cristalocquímica de los sulfuros metálicos fue también tema de interés y de publicaciones científicas, por parte de los quí-

micos y de los físicos del estado sólido (p.e. Jellinek 1968, Flahaut 1972, Bronger 1976, Balchin 1976...). El resultado de las diversas perspectivas ha sido una mejor comprensión del comportamiento y de las propiedades de estos materiales tanto sintéticos como minerales (Vaughan y Craig 1978).

## BASES CRISTALOQUÍMICAS DE UN SISTEMA DE CLASIFICACIÓN UNIFICADO

Actualmente se reconoce que una clasificación estructural, basada en términos esencialmente geométricos, omite aspectos fundamentales como es la estructura electrónica, determinante de las propiedades físicas de los materiales sintéticos, y las tendencias paragenéticas y geoquímicas de los calcogenuros de origen mineral. Parece existir consenso sobre la necesidad de que se agrupen las estructuras de los sulfuros y sulfosales en tipos y, a través de una ordenación y sistematización basadas en principios cristalocquímicos, establecer entre ellos relaciones útiles y funcionales capaces de reflejar también estos aspectos.

La revisión de los criterios de clasificación estructural aplicados hasta ahora a los sulfuros y sulfosales, muestra que los diferentes esquemas se desarrollan en torno a tres tendencias fundamentales: una, particularmente adecuada a la sistemática de los sulfuros, hace resaltar la topología de la ordenación aniónica, con especial predominio de los empaquetados densos; las otras dos tendencias, esencialmente aplicables a las sulfosales, o bien dan énfasis a la existencia de agrupaciones atómicas con enlaces covalentes y su polimerización en unidades estructurales con grado de dimensionalidad variable, o bien estructuras más sencillas, interligadas por metales pesados de coordinación diversa.

En las breves consideraciones que siguen nos centramos primordialmente en los sulfuros sintéticos, dejando para una publicación posterior el desarrollo de un esquema de clasificación semejante para los minerales, ya que los sulfuros y sulfosales metálicos naturales no se pueden desligar del conjunto de compuestos naturales. Por otro lado, y, a pesar de que las estructuras cristalinas más complejas se encuentran entre las sulfosales minerales, es un hecho que existe un vasto conjunto de compuestos de azufre y de otros elementos del grupo VI que no se presentan en la naturaleza.

La recopilación efectuada, que ha sido lo más exhaustiva posible, de las estructuras cristalinas de sulfuros y sulfosales metálicos, publicadas entre 1960 y 1985, con el objetivo de formar un banco de datos estructurales (1), ha permitido completar una perspecti-

va ya expuesta en un trabajo anterior sobre la sistemática general de los compuestos inorgánicos (metálicos, intermetálicos, moleculares y iónico-covalentes), con un acentuado predominio del oxígeno como anión (Lima de Faria y Figueiredo 1976).

Las tendencias anteriormente enunciadas pueden converger en un sistema de clasificación unificado, basado en principios cristalocímicos ya establecidos pero reelaborados para adaptarse mejor a la naturaleza del enlace químico y al estado electrónico de estos compuestos en los que el grado de covalencia y de hibridación orbital, para los elementos del grupo VI, crece en función del número atómico ( $O \rightarrow S \rightarrow Se \rightarrow Te$ ). Como ya se indicó, la estructura electrónica de estos compuestos ha sido estudiada con detalle y amplitud crecientes en los últimos años, mediante la aplicación de la teoría de las bandas de energía. Al mismo tiempo han surgido nuevas perspectivas sobre las relaciones cristalocímica / estructura electrónica (p.e. Burdett 1982, Burdett and McLarnan 1984, diversos artículos en «Structure and bonding in crystals» 1981).

En la sistemática que proponemos las estructuras de los diversos *compuestos isopuntuales* (2) (Figueiredo 1976) están primero agrupadas en *tipos estructurales* (3), deducidos mediante un análisis comparado de los valores reales de los parámetros libres de la estructura cristalina, es decir: parámetros métricos (relaciones y ángulos axiales de la celda elemental) y parámetros de posición (coordenadas de las equiposiciones).

El esquema siguiente de clasificación incide sobre los tipos estructurales que están subdivididos en dos categorías fundamentales en función de la multiplicidad atómica de las respectivas unidades estructurales (4) (Figueiredo 1984). *U.E. Monoatómicas*, que corresponden a los aniones en las configuraciones de empaquetamiento o eutácticos en el sentido de O'Keefe (1977)

- (1) Todos los datos de esta compilación están siendo introducidos en ordenador con el fin de constituir un banco de datos estructurales que será implantado en la Universidad Autónoma de Barcelona y en la Universidad Técnica de Lisboa.
- (2) Isopuntuales: compuestos con la misma descripción cristalográfica (grupo espacial y equiposiciones ocupadas).
- (3) Tipo estructural: Dos compuestos isopuntuales son isotípicos si la coordinación de los átomos situados en la misma posición equivalente es idéntica y sus respectivas estructuras contienen las mismas unidades estructurales empaquetadas de modo idéntico.
- (4) Unidades estructurales (U.E.): conjunto de átomos más fuertemente unidos entre sí. Se trata de un dominio de mayor densidad electrónica o de mayor concentración de electrones de valencia. Es un dominio finito o infinito, extendido a una, dos o tres dimensiones.

y en las configuraciones basadas en fracciones de estructuras más sencillas; y *U.E. Multiatómicas* en las configuraciones de enlace («linkage patterns») resultantes de interacciones fuertes catión-anión, metal-metal o calcogenuro-calcogenuro. Las unidades estructurales monoatómicas se pueden clasificar en *poliméricas*, *policatiónicas* y *polianiónicas*, de acuerdo con la naturaleza de la configuración interna, y se subdividen en grupos, cadenas, capas y reticulados en función del grado de dimensionalidad (O-D, 1-D, 2-D y 3-D, respectivamente).

Como el nombre indica, las unidades poliméricas corresponden a la polimerización de los poliedros de coordinación que comparten elementos geométricos: vértices, aristas o caras. Estas unidades están claramente representadas en la clasificación estructural de los silicatos, basada en la ordenación de los tetraedros de  $SiO_2$ . En nuestro caso, los poliedros más frecuentes son las pirámides  $R X_3$  y los tetraedros  $R X_4$  ( $R$  = catión,  $X$  = elemento del grupo VI), ya utilizados en una clasificación anterior (Nowacki 1969).

Las unidades policatiónicas y polianiónicas corresponden a la concatenación («condensación», Figueiredo 1984) de enlaces entre elementos de la misma fracción estructural, catiónica o aniónica, utilizándose el término de «unión» para referir el elemento más electronegativo presente en el compuesto, en nuestro caso es un elemento del grupo VI.

Por analogía con los grados de dimensionalidad referidos a las unidades multiatómicas, se pueden además considerar «dimensiones» respecto tanto a las configuraciones geométricas correspondientes a la distribución de los cationes en los empaquetamientos (ordenaciones eutécticas), como a los fragmentos de una estructura más sencilla contenidos en otras más complejas formando «series homólogas» (según Makovicky 1981).

Resumiendo: los compuestos isopuntuales son agrupados en tipos estructurales, en los que se reconocen átomos intersticiales y átomos constituyentes de las unidades estructurales, siendo clasificados estos tipos según el grado de dimensionalidad y el orden de multiplicidad de aquellas unidades.

## PERSPECTIVAS Y AREAS DE DESARROLLO

En lo esencial se ha utilizado la simbología planteada en 1976 (Lima de Faria y Figueiredo) y ampliada y desarrollada posteriormente (Figueiredo 1979 y 1980; Lima de Faria 1983), añadiendo los símbolos necesarios para la codificación de los tipos estructurales conteni-

dos en el banco de datos que se está compilando. Sin embargo, las insuficiencias ya reconocidas dan prioridad al desarrollo de una notación general que traduzca los aspectos estructurales referidos y que el ordenador pueda leer fácilmente. La utilización de símbolos tomados de las operaciones de simetría no ofrece problemas, así como la de conceptos tomados del dominio de la topología y de la cristalografía, grupos de simetría cambiante y grupos de simetría con dimensiones periódicas y dimensiones continuas (Figueiredo 1984).

Con respecto al inventario y sistematización de los tipos estructurales de los sulfuros y sulfosales, se estudiaron ya conjuntos amplios e importantes de estructuras, y de los resultados conseguidos se dará cuenta en posteriores publicaciones. Se destacan los sulfuros policatiónicos que presentan un gran interés técnico, como: las fases superconductoras de Chevrel, de composición  $R_x Mo_{3n+2}$  ( $n \leq 2$ ) y enlaces Mo - Mo con dimensionalidades O-D y 1-D (Chevrel, Gougeon, Potel y Sargent 1985); varios grupos de compuestos semiconductores metal - fósforo - calogeno, con enlaces P-P (Figueiredo, Basto, Briansó y Alvarez 1986); y los calogenuros de galio con propiedades en los dominios de la fotoconductividad, semiconductividad y luminiscencia (Figueiredo, Briansó, Basto y Alvarez 1986).

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo de Rectores de Universidad de ambos países (España y Portugal) por haber concedido una Acción Integrada durante los años 1984 y 1985, que ha permitido el desarrollo de este trabajo.

#### BIBLIOGRAFÍA

- BALCHIN, A.A., 1976: «Growth and the crystal characteristics of dichalcogenides having layer structures» ed. F. Ledy, in *Crystallography and crystal chemistry of materials with layered structures*, Reidel Pub. Co., pp. 1-50.
- BERRY, L.G., 1943: «Studies of mineral sulphosalts: VII - A systematic arrangement on the basis of cell dimensions». Univ. Toronto Studies, Geol. Ser., n° 48, 9-30.
- BRAGG, W.H. y BRAGG, W.L., 1913: «Spektromettermessungen an (100), (110), (111) ergeben eine Struktur von B3 - Typ». *Proc. Royal Soc.*, A89, 249, 277, 468.
- BRAGG, W.L., 1913: «Spektromettermessungen mit Pd-Strahlung an (100), (110), (111), von Pyrit, C2 - Typ». *Proc. Royal Soc.*, A88, 428.
- BRONGER, W., 1976: «The layered structures of ternary chalcogenides with alkali and transition metals», ed. F. Ledy, in *Crystallography and crystal chemistry of materials with layered structures*, Reidel Pub. Co., pp. 93-126.
- BURDETT, J.K., 1982: «Electronic influences on the crystal chemistry of transition metal - main group MX and MX<sub>2</sub> compounds». *J. Solid St. Chem.*, 45, 399-410.
- BURDETT, J.K. y McLARNAN, T.J., 1984: «An orbital interpretation of Pauling rules». *Amer. Miner.*, 69, 601-621.
- CHEVREL, R., GOUGEON, P., POTEL, M. y SERGENT, M., 1985: «Ternary molybdenum chalcogenides: a route new extended clusters». *J. Solid St. Chem.*, 51, 25-33.
- EDENHARTER, A., 1976: «Fortschritte auf dem Gebiete der Kristallchemie der Sulfosalze». *Schweiz. Miner. Petr. Mitt.*, 56, 195-217.
- FIGUEIREDO, M.O., 1976: «Discriminatory characters for structure-type identification within isopoint crystal structure». 3<sup>rd</sup> *European Cryst. Meeting*, Zürich (resumen I 54 M).
- FIGUEIREDO, M.O., 1979: «Commensurability of plane networks in layered crystal structures». *Sym. Matem. Krist.*, Riederalp (resumen).
- FIGUEIREDO, M.O., 1984: «Symmetry groups in structures type assignment and classification». *Acta Cryst.*, A40, C-213.
- FIGUEIREDO, M.O., BRIANSO, J.L., BASTO, M.J. y ALVAREZ, A., 1986: «Polytypism in gallium chalcogenides». Com. enviada al 10° Congreso Europeo de Cristalografía.
- FIGUEIREDO, M.O., ALVAREZ, A., BRIANSO, J.L., 1986: «Cristaloquímica de los compuestos metálicos del tipo  $Me_m (P_2 X_6)_n$ , con X = S, Se». Com. enviada al IX Congreso Iberoamericano de Cristalografía, Barcelona.
- FLAHAUT, J., 1972: «Transition metal chalcogenides» in «Inorganic chemistry», ser. I, vol. 10, MTP Int. Rev. Science, Butterworths.
- GRÜNER, J., 1929: «Structures of sulfides and sulfosalts». *Amer. Min.*, 14, 470-481.
- HELLNER, E., 1958: «A structural scheme for sulfide minerals». *J. Geol.*, 66, 503-525.
- HILLER, J.E., 1940: «Versuch eine Klassifikation der Sulfide nach strukturellen Gesichtspunkten». *Zeit. Krist.*, 102, 353-376.
- HOFMANN, W., 1935: «Ergebnisse der Strukturbestimmung komplexer Sulfide». *Zeit. Krist.*, 92, 161-185.
- JELLINEK, F., 1968: «Sulphides» in *Inorganic sulphur chemistry*, ed. G. Nickless, Elsevier Pub. Co., Chapt. 19, p. 669-747.
- KOSTOV, I., 1950-1952: «Paragenetic analysis and classification of the sulphide minerals» edit M.H. Battey y S.L. Tomkeiff 1964, Chapt. 17 in *artículo original en Ann. Univ. Sofia*, Fac. Biol. Geol. Geogr., 47, (2): 1-52.
- KOSTON, I., 1972: «The structural patterns of crystal faces and crystal growth». *Krist. u. Techn.*, 7, n° 1, 27-35.
- KOSTON, I. y STEFANOVA, J.M., 1982: *Sulphide minerals*. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 211 pp.
- LIMA DE FARIA, J., 1983: «Proper layer description and standard representation of inorganic layered structure types». *Acta Cryst.*, B39, 317-323.
- LIMA DE FARIA, J. y FIGUEIREDO, M.O., 1976: «Classification, notation and ordering on a table of inorganic structure types». *J. Solid St. Chem.*, 16, 7-20.
- MAKOVICKY, E., 1967: «Bermerkung zu der Systematik und Mineralogie der Sulfosalze der Metalle der 5 Gruppe». *Geol. Shorn. Slov. Ved.*, 18, 39-64.

- MAKOVICKY, E., 1981: «The building principles and classification of bismuth-lead sulphosalts and related compounds». *Fortschr. Miner.*, 59, 137-190.
- NOWACKI, W., 1969: «Zur plassifikatio und Kristallchemic der Sulfosalze». *Schweis, Min. Petr. Mitt.*, 49, 109-156.
- O'KEEFFE, M., 1977: «On the arrangements of ions in crystals». *Acta Cryst.*, A33, 924-927.
- PEARSON, W.B., 1964: «The crystal structures of semiconductors and a general valence rule». *Acta Cryst.*, 17, 1-15.
- ROSS, V., 1957: «Geochemistry, crystal structure and mineralogy of the sulfides». *Econ. Geol.*, 52, 755-774.
- ROSS, V., 1981: *Structure and bonding in cystals*. Ed. M.O'Keeffe y A. Navrotsky, Academic Press., vols. I y II.
- TAKEUCHI, Y., 1970: «On the crystal chemistry of sulfides and sulfosalts» in *Volcanism and ore genesis*, Tokyo Univ. Press, edit. T. Tatsumi, p. 395-419.
- TAKEUCHI, Y., 1978: «Tropochemical twinning a mechanism of building complex structures». *Recent Progress in Natural Sciences*, Japan, 3, 153-162.
- TAKEUCHI, Y. y SADANAGA, R., 1969: «Structural principles and classification of sulfosalts». *Zeit. Krist.*, 130, 346-368.
- VAUGHAN, D.J. y CRAIG, J.R., 1978: *Mineral chemistry of metal sulfides*. Cambridge Univ. Press. pp. 492.
- ZOLTAI, T., 1974: *Systematics of simple sulfide structures*. Univ. Minnesota, U.S.A., pp. 93.

Recibido, mayo 1986