

Die Kristallstruktur von Rathit-II $[\text{As}_{25}\text{S}_{56}|\text{Pb}_{6,5}^{\text{VII}}\text{Pb}_{12}^{\text{IX}}]^*$

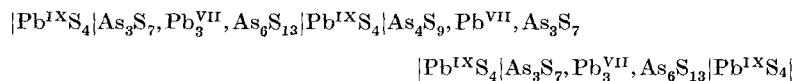
Von P. ENGEL und W. NOWACKI

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern

(Eingegangen am 16. Oktober 1969)

Abstract

The crystal structure of rathite-II was redetermined. The unit cell is monoclinic with $a = 8.371 \text{ \AA}$, $b = 70.49 \text{ \AA}$, $c = 7.914 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ 8'$. The space group is $P2_1$. The cell contains two formula units $\text{Pb}_{18,5}\text{As}_{25}\text{S}_{56}$. The structure of rathite-II is built up by PbS_4 layers which alternate with two different layers containing two short $\text{As}_n\text{S}_{2n+1}$ chains together with Pb atoms which are coordinated by seven S atoms. One layer has a thickness of 13 \AA and contains 2.75 Pb^{VII} atoms while the other layer with a thickness of 9.5 \AA contains only one Pb^{VII} atom. The layer structure may be written qualitatively as



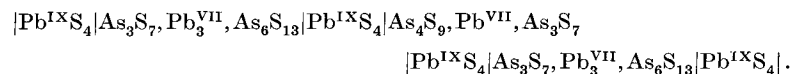
The last $\text{Pb}^{\text{IX}}\text{S}_4$ layer is related to the first by the twofold screw axis.

Auszug

Die Kristallstruktur von Rathit-II wurde neu bestimmt. Die Elementarzelle ist monoklin mit den Gitterkonstanten $a = 8,371 \text{ \AA}$, $b = 70,49 \text{ \AA}$, $c = 7,914 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ 8'$. Die Raumgruppe ist $P2_1$. Zwei Formeleinheiten $\text{Pb}_{18,5}\text{As}_{25}\text{S}_{56}$ befinden sich in der Elementarzelle. Rathit-II besitzt eine Schichtstruktur. PbS_4 -Schichten stehen abwechselnd mit zwei verschiedenen Schichten aus jeweils zwei $\text{As}_n\text{S}_{2n+1}$ -Kettenstücken mit dazwischengelagerten Pb-Atomen in Siebener-Koordination. Die eine Schicht mit einer Dicke von 13 \AA besitzt 2,75

* Mitt. Nr. 203. — Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern. — *Anmerkung bei der Korrektur*: M. FLEISCHER [Amer. Mineral. **54** (1969) 1498] macht darauf aufmerksam, daß der Name „Liveingit“ der ältere und daher der Bezeichnung „Rathit-II“ vorzuziehen sei. Die Identität von acht mit Liveingit bezeichneten Proben mit Rathit-II wurde von uns auf Grund von Röntgen- und Mikrosondendaten nachgewiesen (NOWACKI, 1967). In dieser Arbeit wird die Bezeichnung Rathit-II noch beibehalten; zukünftig soll dafür Liveingit verwendet werden.

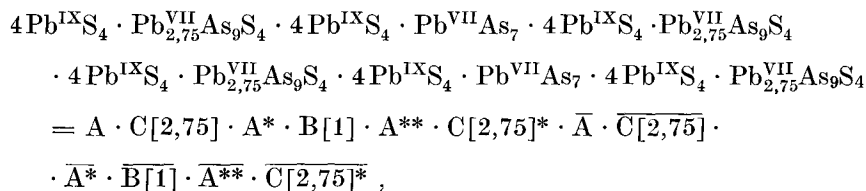
Pb^{VII}-Atome, die andere mit einer Dicke von 9,5 Å nur ein Pb^{VII}-Atom. Qualitativ kann die Schichtstruktur dargestellt werden als:



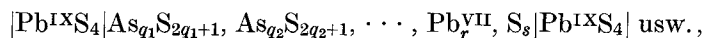
Die letzte Pb^{IX}S₄-Schicht ist äquivalent mit der Ersten und geht aus dieser durch die zweizählige Schraubenachse hervor.

Einleitung

Im Jahre 1896 beschrieb BAUMHAUER eine neue Mineralart aus dem Dolomit des Lengenbachs (Binnatal, Kanton Wallis), welche er zu Ehren von G. vom RATH, Professor für Mineralogie in Bonn, Rathit nannte. Auf Grund von röntgenographischen Messungen konnte BERRY 1953 zwei Arten von Rathit unterscheiden, die er mit Rathit-I und Rathit-II bezeichnete. Rathit-II gehört zusammen mit Rathit-I (MARUMO und NOWACKI, 1965), Skleroklas (NOWACKI *et al.*, 1961), Baumhauerit (ENGEL und NOWACKI, 1969) und Dufrenoyisit (MARUMO und NOWACKI, 1967; RIBÁR, NICCA und NOWACKI, 1969) zu einer gemeinsamen Sulfosalzgruppe, die sich durch eine ausgesprochene Schichtstruktur auszeichnet. PbS₄-Schichten stehen abwechselnd mit Schichten aus As_nS_{2n+1}-Kettenstücken mit dazwischengelagerten Pb-Atomen in Siebener-Koordination und eventuell zusätzlichen Schwefelatomen. In Fortsetzung der einheitlichen *quantitativen* Symbolik von NOWACKI (1969; auch RIBÁR, NICCA und NOWACKI, 1969) für alle diese Sulfosalze, welcher dem Rathit-II auf Grund der vorliegenden Strukturbestimmung die Formel



{mit A = Pb^{IX}S₄, C[2,75] = dicke Zwischenschicht mit 2,75 Pb-Atomen in Siebener-Koordination, B[1] = dünne Zwischenschicht mit einem Pb-Atom in Siebener-Koordination (A, A*, A**, ... gehen durch keine Symmetrieelemente der Kristallstruktur auseinander hervor; A, ... geht durch eine zweizählige Schraubenachse senkrecht zur Schicht in \bar{A} , ... über)} zuordnete, läßt sich *qualitativ* für alle diese Mineralien die Schichtfolge schreiben als:



mit $q_1, q_2, \dots, r, s = 0, 1, 2, \dots$. Hierbei ist zu beachten, daß die Schwefelatome der PbS_4 -Schichten alle in den $\text{As}_n\text{S}_{2n+1}$ -Kettenstücken enthalten sind. Es war für uns von großem Interesse, für Rathit-II die genaue Schichtfolge und zusätzlich die Werte q_1, q_2, \dots, r, s für jede einzelne Schicht zu erfahren.

Bereits 1962 gab LEBIHAN für Rathit-II eine Struktur an, die auf Grund von Projektionen erhalten worden war. Anstelle der oben erwähnten $\text{As}_n\text{S}_{2n+1}$ -Kettenstücke, weist die vorgeschlagene Struktur unendliche AsS_2 -Ketten auf. Zudem ist die Lage der Pb^{VII} -Atome unsicher, so daß es angebracht schien, eine neue Strukturbestimmung mit Hilfe von dreidimensionalen Röntgendaten durchzuführen.

Experimentelles

Rathit-II aus der Grube Lengenbach, Kanton Wallis, wurde untersucht. Er ist parallel zur a -Achse gestreift (Rathit-I parallel zur c -Achse). Für Lengenbacher Rathit-II ergab die Analyse mit der Elektronenmikrosonde (Cameca) die Zusammensetzung $\text{Pb}_9\text{As}_{13}\text{S}_{28}$. Die Dichte von $5,45 \text{ g cm}^{-3}$ für Lengenbacher Rathit (SOLLY und PRIOR, 1919) wurde übernommen. Von der Stufe L4629 wurde ein größeres Bruchstück für die weiteren Untersuchungen abgetrennt.

Wegen der hohen Absorption ($\mu = 885 \text{ cm}^{-1}$) wurde besonderer Wert darauf gelegt, aus dem vorhandenen Material eine gute Kugel zu schleifen. Es gelang schließlich, eine regelmäßige Kugel von $r = 0,12 \text{ mm}$ zu erhalten. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden Aufnahmen mit der Supper-Rückstrahlkamera (Durchmesser $114,6 \text{ mm}$) vermessen. Als Eichsubstanz diente $99,9\%$ reines Silizium. Die mittels der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Gitterkonstanten betragen: $a = 8,371 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $b = 70,49 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $c = 7,914 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ 8' \pm 2'$. Die Raumgruppe ist $P2_1$. Mit dem Supper-Pace-Autodiffraktometer wurden anschließend mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung 8690 unabhängige Reflexe aufgenommen. Die Intensitäten wurden bezüglich Absorption und Lorentz-Polarisation korrigiert. Gleichzeitig wurde jedem Reflex auf Grund der Zählrohrstatistik ein Gewicht w zugeordnet (vergleiche ENGEL und NOWACKI, 1969). Reflexe mit $I < 2,33 \sigma(I)$ wurden als nicht beobachtet kodifiziert. Insgesamt liegen 673 nicht beobachtete Reflexe vor.

Bestimmung der Struktur und Verfeinerung

Mit allen Reflexen wurde vorerst eine dreidimensionale Pattersonsynthese, welche mit der Buerger'schen Minimumfunktion aufgelöst wurde, berechnet. Die Pb-Lagen der markanten PbS_4 -Schichten

konnten genau bestimmt werden. Die As-Lagen dagegen waren weniger gut aufgelöst und die S-Lagen ließen sich nicht mit Sicherheit feststellen. Es ließen sich jedoch aus den bereits bekannten Strukturen von Rathit-I, Baumhauerit und Dufrenoyisit genaue As- und S-Parameter ableiten. Das große Problem bestand im Finden der Pb^{VII}-Atome, die von den As-Atomen nicht unterschieden werden konnten. Daher wurden für diese Atome vorerst die von LEBIHAN vorgeschlagenen Parameter übernommen. Erstmals durchgeführte Strukturfaktorberechnungen ergaben einen *R*-Wert von 51%. Eine Folge von dreidimensionalen Differenzfouriersumationen ließ jedoch den *R*-Wert allmählich auf 22% absinken. Die ursprünglich eingegebenen Pb^{VII}-Lagen konnten nicht alle beibehalten werden. Neu wurden die Lagen von Pb(6), Pb(12) und Pb(18) bestimmt. Im Verlauf dieser Verfeinerung zeigte es sich, daß die beiden Lagen Pb(6) und Pb(18) nur zu 75% besetzt sind. Daneben ergab sich noch ein Maximum, das in Tab. 2 als Arsen mit nur 25%-iger Besetzung aufgeführt worden ist. Mit der Methode der kleinsten Quadrate sank der *R*-Wert anschließend auf 12%. Eine weitere Differenzfouriersumation zeigte an den Lagen As(6) und As(23) stark negative Werte. Dafür waren jeweils beidseitig der vorgegebenen Lagen starke Maxima vorhanden. Dies weist auf ein ungewöhnlich starkes anisotropes Verhalten hin, oder was gleichbedeutend ist, auf eine Aufspaltung in zwei benachbarte Lagen mit statistischer Besetzung. Daher wurden die Lagen As(6a), As(6b) und As(23a), As(23b) eingeführt. Ähnliches Verhalten, jedoch weniger ausgeprägt, zeigten die Lagen As(5) und As(22). Für diese beiden Atome, sowie für die übrigen As- und Pb-Atome wurden nun anisotrope Temperaturfaktoren in Rechnung gezogen. Neben der Pb(6)-Lage zeigte sich noch ein starkes Maximum, das durch As(4) mit einer Besetzung von 25% belegt wurde. Wegen der hohen anomalen Streuung der Pb-Atome ($\Delta f' = 4$, $\Delta f'' = 10-9$) wurde zusätzlich durch eine erweiterte Strukturfaktorformel der anomale Streuanteil berücksichtigt (ENGEL und NOWACKI, 1969).

Tabelle 1

Analyse	Pb	As	Sb	S	Summe
Nr. 94	50,5	24,6	0,8	24	99,9%
166	49,1	26,5	—	24	99,6
Theoretisch: Pb ₉ As ₁₃ S ₂₈	49,9	26,08	—	24,02	100,0

Die Analysen wurden mit der Elektronenmikrosonde Typ Cameca durchgeführt.

Tabelle 2. Koordinaten und Temperaturfaktoren für die Gleichung $T = \exp - (h^2 B_{11} + k^2 B_{22} + l^2 B_{33} + 2hk B_{12} + 2hl B_{13} + 2kl B_{23})$
 bzw. $T = \exp - B(\sin^2 \theta) / \lambda^2$ mit den Standardabweichungen der Atome von Rathit-II
 Die Werte sind mit 10^5 multipliziert

Atom	Be- set- zung	<i>x</i>	σx	<i>y</i>	σy	<i>z</i>	σz	<i>B</i> ₁₁	σB_{11}	<i>B</i> ₂₂	σB_{22}	<i>B</i> ₃₃	σB_{33}	2 <i>B</i> ₁₂	$\sigma 2B_{12}$	2 <i>B</i> ₁₃	$\sigma 2B_{13}$	2 <i>B</i> ₂₃	$\sigma 2B_{23}$
Pb (1)		13 554	32	99 870	4	21 267	39	00 998	40	00 021	01	01 770	54	00 095	7	01 148	67	00 101	8
Pb (2)		63 182	25	99 939	3	20 697	30	00 681	33	00 016	01	01 149	41	00 000	5	-00 199	49	-00 004	6
Pb (3)		11 552	33	96 622	4	71 726	38	00 994	40	00 023	01	01 731	53	00 101	7	-00 992	67	-00 124	9
Pb (4)		62 092	26	96 560	3	70 593	29	00 725	34	00 017	01	01 080	40	00 016	5	00 250	49	00 015	6
Pb (5)		14 054	30	04 605	3	86 370	39	00 910	38	00 016	01	01 604	53	-00 021	6	-00 131	64	00 026	7
Pb (6)	0,75	90 667	33	06 132	4	34 847	37	00 714	40	00 016	01	00 979	48	-00 018	7	00 058	62	-00 029	8
Pb (7)		39 434	23	10 004	2	00 506	27	00 645	31	00 010	01	00 997	38	-00 014	4	00 371	44	-00 021	5
Pb (8)		36 401	29	14 791	3	68 004	34	00 920	37	00 015	01	01 504	47	-00 058	6	-00 879	59	00 074	7
Pb (9)		87 004	24	14 731	3	65 736	27	00 631	32	00 013	01	00 910	38	-00 014	5	00 112	45	00 000	5
Pb(10)		37 090	27	18 083	3	16 632	35	00 727	35	00 016	01	01 618	50	-00 028	5	00 774	58	-00 088	7
Pb(11)		86 535	24	18 065	3	16 593	28	00 622	32	00 013	01	01 009	39	-00 020	5	-00 199	46	-00 006	5
Pb(12)		34 883	23	22 623	2	51 024	25	00 658	31	00 010	01	00 755	35	-00 026	4	-00 144	42	00 005	5
Pb(13)		10 298	29	28 494	3	35 043	34	00 840	36	00 018	01	01 441	47	00 062	6	-00 603	57	-00 054	7
Pb(14)		61 251	26	28 325	3	32 799	32	00 626	33	00 014	01	01 479	45	-00 039	5	00 380	52	-00 011	6
Pb(15)		11 268	25	31 385	3	83 312	30	00 733	34	00 011	01	01 303	43	00 031	5	00 621	51	00 046	6
Pb(16)		61 231	24	31 639	3	84 751	27	00 587	31	00 014	01	00 931	38	-00 006	5	-00 050	45	00 025	5
Pb(17)		14 801	23	36 505	3	50 129	26	00 580	30	00 011	01	00 886	37	00 020	4	-00 196	43	-00 006	5
Pb(18)	0,75	65 297	28	40 321	3	15 803	31	00 547	35	00 010	01	00 710	41	00 027	6	00 073	51	00 014	6
Pb(19)		89 127	28	41 937	3	63 697	33	00 881	36	00 014	01	01 336	46	00 027	6	00 143	56	00 010	6
As (1)		43 689	66	01 897	8	64 064	69	00 619	76	00 016	01	00 667	81	-00 012	14	00 180	118	-00 045	15
As (2)		88 474	63	01 523	8	62 114	76	00 432	70	00 013	01	01 034	94	00 004	13	00 048	122	-00 003	16
As (3)		37 518	73	05 150	8	30 960	86	00 845	86	00 010	01	01 281	111	00 067	14	00 464	149	00 073	17

Tabelle 2. (Fortsetzung)

Atom	Be- set- zung	x	σx	y	σy	z	σz	B_{11}	σB_{11}	B_{22}	σB_{22}	B_{33}	σB_{33}	$2B_{12}$	$\sigma 2B_{12}$	$2B_{13}$	$\sigma 2B_{13}$	$2B_{23}$	$\sigma 2B_{23}$
As (4)	0,25	94311	265	05391	30	30691	278	3,01	0,35										
As (5)		67066	91	05002	9	93942	106	01327	110	00012	01	02047	145	00190	19	00957	198	00058	20
As (6 a)	0,5	89249	179	09168	20	97540	190	3,24	0,24										
As (6 b)	0,5	92119	149	09603	17	94204	158	2,33	0,19										
As (7)		20349	65	09101	9	57092	73	00496	69	00021	01	00562	88	-00040	15	-00163	120	-00034	16
As (8)		61732	57	09647	7	57672	70	00349	63	00012	01	00848	86	-00004	12	-00008	111	00017	15
As (9)		12863	59	13208	7	25499	67	00433	67	00009	01	00723	81	00008	12	-00053	111	00010	14
As(10)		68850	59	12836	7	22977	68	00437	67	00011	01	00733	82	-00016	12	00004	112	-00015	14
As(11)		06493	61	19920	7	73235	68	00570	70	00008	01	00748	83	00005	12	00069	115	00016	13
As(12)		61748	58	19563	7	74424	70	00415	64	00007	01	00928	86	-00013	11	00066	113	00004	13
As(13)		13223	58	23082	6	07062	65	00523	65	00006	01	00697	80	-00013	11	00140	108	-00013	12
As(14)		56491	80	23550	8	08231	83	01244	97	00012	01	01095	103	00101	16	00865	157	00086	17
As(15)		86587	61	23633	7	44308	70	00505	68	00009	01	00882	87	00035	12	00033	117	00029	14
As(16)		36026	59	27047	7	77240	70	00472	67	00005	01	01058	90	00000	11	00045	118	-00051	13
As(17)		83431	84	26679	8	77879	75	01509	106	00009	01	00666	89	00109	17	00932	150	00034	15
As(18)		43324	56	33839	7	27868	65	00346	63	00012	01	00667	77	00018	12	00314	105	-00033	13
As(19)		87208	59	33443	7	25038	69	00445	67	00009	01	00810	83	-00010	12	00032	113	00016	14
As(20)		36487	61	37000	7	92834	69	00498	67	00009	01	00783	86	-00002	12	00076	115	00010	14
As(21)		95422	69	37709	9	93289	73	00608	76	00018	01	00713	86	00043	15	00102	123	-00036	17
As(22)		66858	74	37151	9	55690	78	00912	87	00017	01	00995	95	00153	16	01209	141	00104	16
As(23 a)	0,5	43902	138	41456	16	56570	145	1,92	0,18										
As(23 b)	0,5	41118	142	41702	17	54034	153	2,15	0,18										
As(24)		12134	65	41578	8	18893	78	00532	74	00011	1	01038	95	-00005	13	-00254	126	00034	15
As(25)		18338	62	44799	7	86002	67	00547	68	00012	1	00611	79	00000	13	-00223	111	-00030	14
As(26)		62938	62	45197	7	87804	74	00486	68	00011	1	00926	91	-00015	12	-00006	119	00021	15

Tabelle 2. (Fortsetzung)

Atom	Be- set- zung	x	σx	y	σy	z	σz	B	σB	Atom	Be- set- zung	x	σx	y	σy	z	σz	B	σB
S (1)		07675	149	00648	17	79486	158	2,18	0,19	S(29)		39767	131	25289	15	24217	137	1,53	0,17
S (2)		66366	138	00838	16	78727	146	1,84	0,18	S(30)		84502	151	25515	17	21437	161	2,18	0,19
S (3)		16655	148	03701	17	43804	158	2,13	0,19	S(31)		16492	146	27840	17	94410	153	2,03	0,19
S (4)		58237	148	03707	17	45965	159	2,09	0,19	S(32)		58727	126	27827	15	92995	132	1,43	0,16
S (5)		39122	183	03239	21	08183	192	3,06	0,23	S(33)		36172	144	29613	17	60116	152	2,01	0,18
S (6)		86436	159	03455	18	10488	168	2,47	0,21	S(34)		86025	135	29366	16	62600	143	1,71	0,17
S (7)		36749	155	07327	18	72631	164	2,32	0,20	S(35)		38344	132	31245	16	11850	140	1,65	0,17
S (8)		87997	207	07019	23	75052	219	3,60	0,27	S(36)		86429	139	30715	16	09782	147	1,74	0,17
S (9)		10287	171	07825	20	11643	181	2,71	0,22	S(37)		06603	148	32658	17	42640	152	2,13	0,19
S(10)		66190	166	07539	19	12426	173	2,51	0,21	S(38)		65401	143	32814	17	42704	151	2,02	0,18
S(11)		40016	155	10843	18	43098	163	2,27	0,20	S(39)		37236	141	34896	17	71998	151	2,00	0,18
S(12)		82672	124	11041	15	41685	132	1,42	0,16	S(40)		87032	159	35463	19	74185	170	2,45	0,20
S(13)		13139	157	11324	18	76027	166	2,43	0,20	S(41)		14312	148	35889	17	07451	159	2,05	0,19
S(14)		62508	137	11741	16	78892	144	1,82	0,17	S(42)		56943	134	35619	16	08966	144	1,72	0,17
S(15)		32041	138	14006	16	07845	145	1,79	0,18	S(43)		11924	150	39411	18	77238	159	2,17	0,19
S(16)		90965	150	13927	18	07948	161	2,20	0,19	S(44)		62712	182	39677	20	75208	190	2,94	0,23
S(17)		12045	130	15812	15	41293	136	1,58	0,16	S(45)		39813	152	39161	18	37347	160	2,16	0,20
S(18)		63861	146	15406	17	38327	155	2,04	0,19	S(46)		85862	162	38853	18	38691	171	2,49	0,21
S(19)		10954	126	17309	15	88858	134	1,42	0,16	S(47)		14203	178	43533	21	42148	191	2,96	0,23
S(20)		62308	143	17009	16	91248	149	1,91	0,18	S(48)		61096	139	43272	16	39589	149	1,90	0,18
S(21)		42571	126	18604	15	57218	135	1,49	0,16	S(49)		32912	132	42974	15	04343	141	1,63	0,17
S(22)		84028	125	18853	15	58021	132	1,40	0,16	S(50)		90992	139	42952	16	06502	148	1,81	0,18
S(23)		12859	143	20913	17	28572	152	1,90	0,18	S(51)		40320	134	45901	16	71096	140	1,70	0,17
S(24)		60966	142	21121	16	26146	148	1,85	0,18	S(52)		81918	146	46103	17	70431	154	2,13	0,19
S(25)		33726	152	21825	18	91846	164	2,25	0,19	S(53)		13864	171	47362	17	01178	177	1,95	0,22
S(26)		91923	136	21653	16	91651	146	1,76	0,17	S(54)		61963	173	47769	17	04419	180	2,08	0,22
S(27)		07042	145	25133	17	57638	152	2,09	0,18	S(55)		60541	166	49310	16	51452	174	1,90	0,21
S(28)		66856	137	25038	16	60062	143	1,75	0,17	S(56)		12065	169	48965	17	54350	177	2,00	0,22

Tabelle 3. Achsenlängen und Richtungscosinus (bezogen auf die Achsen a , b , c) der Temperaturellipsoide in Rathit-II

Atom	B_{isotrop}	Achse	B	Länge	$\cos\alpha_1$	$\cos\alpha_2$	$\cos\alpha_3$
Pb(1)	3,85	1	1,81	0,151	0,883	- 0,202	- 0,421
		2	6,47	0,286	0,453	0,592	0,665
		3	3,27	0,203	0,114	- 0,779	0,615
Pb(2)	2,65	1	1,84	0,152	0,967	0,005	0,252
		2	3,19	0,201	0,044	0,980	- 0,192
		3	2,94	0,192	- 0,248	0,197	0,948
Pb(3)	3,91	1	1,95	0,157	0,900	- 0,205	0,382
		2	3,11	0,198	- 0,124	0,721	0,680
		3	6,68	0,290	- 0,415	- 0,660	0,624
Pb(4)	2,75	1	1,89	0,154	0,931	- 0,074	- 0,355
		2	3,60	0,213	0,171	0,952	0,249
		3	2,76	0,187	0,320	- 0,293	0,900
Pb(5)	3,31	1	2,47	0,176	0,965	0,251	0,067
		2	3,29	0,204	- 0,203	0,889	- 0,409
		3	4,17	0,229	- 0,163	0,381	0,909
Pb(6)	2,55	1	1,96	0,157	0,986	0,158	- 0,035
		2	3,37	0,206	- 0,161	0,924	- 0,346
		3	2,32	0,171	- 0,022	0,347	0,937
Pb(7)	2,16	1	1,55	0,140	0,894	0,073	- 0,440
		2	2,06	0,161	0,112	0,917	0,381
		3	2,87	0,190	0,432	- 0,391	0,812
Pb(8)	3,15	1	1,83	0,152	0,873	0,178	0,453
		2	5,08	0,253	- 0,479	0,481	0,734
		3	2,55	0,180	- 0,087	- 0,858	0,505
Pb(9)	2,27	1	1,70	0,146	0,958	0,153	- 0,240
		2	2,80	0,188	- 0,167	0,985	- 0,038
		3	2,31	0,171	0,230	0,077	0,969
Pb(10)	3,09	1	1,60	0,142	0,913	- 0,058	- 0,403
		2	2,61	0,182	0,244	0,871	0,426
		3	5,05	0,253	0,326	- 0,487	0,809
Pb(11)	2,33	1	1,60	0,142	0,931	0,218	0,290
		2	2,78	0,187	- 0,210	0,975	- 0,060
		3	2,61	0,181	- 0,296	- 0,004	0,955

Tabelle 3. (Fortsetzung)

Atom	B_{isotrop}	Achse	B	Länge	$\cos\alpha_1$	$\cos\alpha_2$	$\cos\alpha_3$
Pb(12)	1,97	1	1,58	0,141	0,807	0,387	0,443
		2	2,41	0,174	- 0,539	0,788	0,293
		3	1,91	0,155	- 0,236	- 0,476	0,846
Pb(13)	3,23	1	1,86	0,153	0,909	- 0,249	0,333
		2	3,07	0,197	- 0,064	0,708	0,702
		3	4,77	0,246	- 0,411	- 0,660	0,628
Pb(14)	2,79	1	1,50	0,138	0,936	0,290	- 0,193
		2	2,99	0,194	- 0,220	0,921	0,319
		3	3,88	0,221	0,271	- 0,256	0,927
Pb(15)	2,56	1	1,62	0,143	0,902	- 0,178	- 0,392
		2	2,13	0,164	0,000	0,910	- 0,413
		3	3,92	0,222	0,431	0,372	0,821
Pb(16)	2,27	1	1,63	0,144	0,995	0,046	0,084
		2	2,98	0,194	- 0,076	0,910	0,405
		3	2,20	0,167	- 0,058	- 0,410	0,910
Pb(17)	2,06	1	1,47	0,136	0,921	- 0,240	0,304
		2	2,20	0,166	- 0,101	0,608	0,787
		3	2,50	0,178	- 0,374	- 0,756	0,535
Pb(18)	1,80	1	1,38	0,132	0,910	- 0,409	- 0,049
		2	2,30	0,170	0,401	0,853	0,331
		3	1,71	0,147	- 0,093	- 0,321	0,942
Pb(19)	2,88	1	2,94	0,193	0,399	0,814	- 0,419
		2	2,27	0,169	- 0,873	0,477	0,093
		3	3,44	0,208	0,276	0,329	0,902
As(1)	2,21	1	1,81	0,151	0,845	0,258	0,467
		2	3,40	0,207	- 0,127	0,947	- 0,294
		3	1,41	0,133	- 0,518	0,189	0,833
As(2)	2,17	1	1,20	0,123	0,998	- 0,034	- 0,042
		2	2,72	0,185	0,019	0,954	- 0,296
		3	2,58	0,180	0,051	0,295	0,954
As(3)	2,57	1	4,14	0,229	0,469	0,490	0,733
		2	1,42	0,134	- 0,564	0,806	- 0,177
		3	2,16	0,165	- 0,678	- 0,330	0,655

Tabelle 3. (Fortsetzung)

Atom	B_{isotrop}	Achse	B	Länge	$\cos\alpha_1$	$\cos\alpha_2$	$\cos\alpha_3$
As(5)	3,79	1	6,69	0,291	0,606	0,431	0,667
		2	0,79	0,100	-0,624	0,778	0,063
		3	3,89	0,222	-0,492	-0,455	0,741
As(7)	2,32	1	1,06	0,115	0,717	0,192	0,669
		2	4,29	0,233	-0,150	0,981	-0,120
		3	1,62	0,143	-0,679	-0,014	0,733
As(8)	1,87	1	0,97	0,111	0,999	0,036	0,007
		2	2,61	0,181	-0,037	0,923	0,381
		3	2,04	0,160	0,006	-0,381	0,924
As(9)	1,64	1	1,18	0,122	0,976	-0,155	0,148
		2	1,98	0,158	0,048	0,832	0,551
		3	1,75	0,149	-0,209	-0,531	0,820
As(10)	1,75	1	1,18	0,122	0,978	0,199	0,051
		2	2,29	0,170	-0,169	0,921	-0,348
		3	1,77	0,149	-0,116	0,332	0,935
As(11)	1,73	1	1,57	0,141	0,965	-0,217	-0,143
		2	2,03	0,160	0,242	0,549	0,799
		3	1,60	0,142	-0,095	-0,806	0,582
As(12)	1,62	1	1,08	0,116	0,895	0,439	-0,074
		2	1,47	0,136	-0,441	0,897	-0,004
		3	2,33	0,171	0,065	0,037	0,997
As(13)	1,53	1	1,26	0,126	0,572	0,818	0,047
		2	1,41	0,133	-0,682	0,444	0,579
		3	1,91	0,155	0,453	-0,364	0,813
As(14)	2,88	1	5,16	0,255	0,698	0,487	0,523
		2	1,92	0,156	-0,662	0,163	0,731
		3	1,54	0,139	0,270	-0,857	0,436
As(15)	1,85	1	1,14	0,120	0,831	-0,521	-0,189
		2	1,94	0,156	0,509	0,581	0,633
		3	2,47	0,176	-0,219	-0,624	0,749
As(16)	1,67	1	1,32	0,129	0,998	0,041	-0,022
		2	0,86	0,104	-0,032	0,950	0,307
		3	2,84	0,189	0,034	-0,306	0,951

Tabelle 3. (Fortsetzung)

Atom	B_{isotrop}	Achse	B	Länge	$\cos\alpha_1$	$\cos\alpha_2$	$\cos\alpha_3$
As(17)	2,61	1	5,27	0,258	0,864	- 0,372	- 0,336
		2	1,11	0,118	0,471	0,372	0,799
		3	1,44	0,135	- 0,172	- 0,850	0,497
As(18)	1,69	1	0,70	0,094	0,868	- 0,206	- 0,449
		2	2,58	0,180	0,033	0,931	- 0,363
		3	1,78	0,150	0,493	0,300	0,815
As(19)	1,75	1	1,22	0,124	0,980	0,177	- 0,086
		2	2,19	0,166	- 0,054	0,665	0,744
		3	1,84	0,152	0,189	- 0,725	0,661
As(20)	1,73	1	1,37	0,131	0,976	0,116	- 0,183
		2	1,78	0,150	- 0,189	0,868	- 0,456
		3	2,03	0,160	0,105	0,480	0,870
As(21)	2,42	1	1,88	0,154	0,605	0,007	0,796
		2	3,95	0,223	0,209	0,963	- 0,168
		3	1,42	0,134	- 0,768	0,268	0,581
As(22)	2,82	1	5,92	0,273	0,580	0,648	0,492
		2	0,78	0,099	- 0,791	0,307	0,528
		3	1,75	0,149	0,191	- 0,696	0,691
As(24)	2,14	1	1,39	0,132	0,956	- 0,047	0,286
		2	2,94	0,193	- 0,216	0,542	0,811
		3	2,10	0,163	- 0,193	- 0,838	0,508
As(25)	1,83	1	1,18	0,122	0,636	0,203	0,743
		2	2,55	0,179	0,094	0,936	- 0,336
		3	1,76	0,149	- 0,765	0,284	0,577
As(26)	1,98	1	1,32	0,129	0,978	0,201	- 0,035
		2	2,55	0,179	- 0,113	0,679	0,724
		3	2,06	0,161	0,170	- 0,705	0,688

Im Verlaufe von sechs weiteren Zyklen sank der R -Wert für alle 8690 Reflexe auf 7,1%. Die Strukturbestimmung ergibt somit für Rathit-II die Formel $\text{Pb}_{18,5}\text{As}_{25,3}\text{S}_{56}$. Die endgültigen Parameter sind in Tab. 2 zusammengestellt. In Tab. 3 sind die Hauptachsen der Temperaturellipsoide angeführt. Besonders auffallend ist die starke Anisotropie der As(5)- und As(22)-Atome. In Tab. 4 sind die interatomaren

Abstände mit den Standardabweichungen angegeben. Die Standardabweichungen wurden nach der Formel von GAUSS für die Fehlerfortpflanzung berechnet:

$$\sigma(l) = \left\{ \sum_{s=1}^6 \left[\frac{\partial l}{\partial p_s} \right]^2 \sigma^2(p_s) \right\}^{1/2}.$$

Da die Verfeinerung mit einer blockdiagonalen Matrix durchgeführt wurde [mit 3×3 , 6×6 , bzw. 1×1 Teilmatrizen für die Lage-, aniso-

Tabelle 4. Interatomare Abstände mit Standardabweichungen in Rathit-II

Pb ^{IX} (1)–S(52)	2,761 Å	0,012 Å	Pb ^{IX} (2)–S(51)	2,934 Å	0,011 Å
–S(56)	2,958	0,014	–S(56)	2,939	0,014
–S(55)	3,081	0,014	–S(55)	3,003	0,014
–S (3)	3,246	0,012	–S(53)	3,162	0,013
–S(54)	3,247	0,014	–S (5)	3,230	0,015
–S (5)	3,361	0,015	–S (6)	3,254	0,013
–S (1)	3,386	0,012	–S(54)	3,271	0,014
–S(53)	3,395	0,014	–S (4)	3,350	0,012
–S (6)	3,501	0,013	–S (2)	3,392	0,011
Pb ^{IX} (3)–S (1)	2,921 Å	0,013 Å	Pb ^{IX} (4)–S(54)	2,951 Å	0,014 Å
–S(54)	3,018	0,014	–S(53)	3,055	0,014
–S(53)	3,069	0,014	–S(47)	3,084	0,015
–S(50)	3,115	0,011	–S (2)	3,103	0,011
–S(47)	3,253	0,015	–S(48)	3,127	0,011
–S(56)	3,297	0,013	–S(55)	3,220	0,013
–S(52)	3,402	0,012	–S(49)	3,239	0,011
–S(48)	3,410	0,012	–S(51)	3,337	0,011
–S(55)	3,525	0,013	–S(56)	3,387	0,013
Pb ^{VII} (5)–S(5)	2,879 Å	0,015 Å	Pb ^{VII} (6)–S (6)	2,719 Å	0,013 Å
–S(1)	2,891	0,012	–S (9)	2,740	0,014
–S(8)	2,906	0,017	–S (3)	2,857	0,012
–S(7)	2,912	0,013	–S(10)	2,883	0,014
–S(9)	3,042	0,014	–S (8)	3,250	0,017
–S(6)	3,108	0,013	–S (4)	3,328	0,012
–S(3)	3,435	0,012	–S(12)	3,565	0,011
Pb ^{VII} (7)–S(14)	2,858 Å	0,011 Å	Pb ^{IX} (8)–S(21)	2,867 Å	0,011 Å
–S (7)	2,911	0,013	–S(17)	3,020	0,011
–S(15)	2,945	0,011	–S(14)	3,182	0,011
–S(10)	2,985	0,013	–S(13)	3,189	0,013
–S (9)	3,016	0,014	–S(15)	3,222	0,011
–S(13)	3,072	0,013	–S(19)	3,229	0,010
–S(11)	3,422	0,013	–S(20)	3,242	0,012
			–S(18)	3,318	0,012
			–S(11)	3,423	0,013

Tabelle 4. (Fortsetzung)

Pb ^{IX} (9)–S(18)	2,943 Å	0,012 Å	Pb ^{IX} (10)–S(15)	2,986 Å	0,011 Å
–S(17)	2,955	0,011	–S(23)	2,999	0,012
–S(22)	2,979	0,010	–S(20)	3,014	0,012
–S(14)	3,120	0,011	–S(24)	3,022	0,012
–S(12)	3,242	0,010	–S(19)	3,145	0,010
–S(19)	3,263	0,100	–S(21)	3,264	0,011
–S(20)	3,308	0,012	–S(17)	3,284	0,011
–S(13)	3,347	0,013	–S(25)	3,298	0,013
–S(16)	3,403	0,012	–S(18)	3,392	0,012
Pb ^{IX} (11)–S(20)	2,944 Å	0,012 Å	Pb ^{VII} (12)–S(23)	2,826 Å	0,012 Å
–S(16)	3,019	0,012	–S(29)	2,864	0,011
–S(19)	3,049	0,010	–S(21)	2,945	0,011
–S(23)	3,126	0,012	–S(27)	2,973	0,012
–S(24)	3,130	0,012	–S(24)	3,128	0,011
–S(18)	3,176	0,012	–S(28)	3,250	0,011
–S(26)	3,240	0,011	–S(25)	3,280	0,013
–S(17)	3,298	0,011			
–S(22)	3,332	0,010			
Pb ^{IX} (13)–S(27)	2,981 Å	0,012 Å	Pb ^{IX} (14)–S(29)	2,875 Å	0,011 Å
–S(37)	3,011	0,011	–S(30)	2,920	0,012
–S(33)	3,038	0,012	–S(33)	3,150	0,012
–S(34)	3,046	0,011	–S(32)	3,176	0,010
–S(30)	3,197	0,012	–S(28)	3,199	0,011
–S(36)	3,227	0,011	–S(34)	3,221	0,011
–S(31)	3,290	0,012	–S(36)	3,258	0,011
–S(29)	3,454	0,011	–S(35)	3,262	0,011
–S(35)	3,558	0,011	–S(38)	3,278	0,012
Pb ^{IX} (15)–S(31)	2,683 Å	0,012 Å	Pb ^{IX} (16)–S(32)	2,772 Å	0,010 Å
–S(36)	2,992	0,011	–S(35)	2,892	0,011
–S(34)	3,026	0,011	–S(36)	2,962	0,011
–S(33)	3,048	0,012	–S(34)	3,156	0,011
–S(35)	3,197	0,011	–S(33)	3,197	0,012
–S(37)	3,363	0,012	–S(39)	3,211	0,012
–S(39)	3,415	0,012	–S(42)	3,416	0,011
–S(40)	3,591	0,013	–S(38)	3,447	0,012
–S(41)	3,713	0,012	–S(40)	3,554	0,013
Pb ^{VII} (17)–S(39)	2,791 Å	0,012 Å	Pb ^{VII} (18)–S(46)	2,701 Å	0,013 Å
–S(37)	2,858	0,012	–S(48)	2,828	0,012
–S(43)	2,976	0,012	–S(45)	2,853	0,012
–S(45)	2,987	0,012	–S(50)	2,935	0,011
–S(46)	3,068	0,013	–S(44)	3,251	0,015
–S(40)	3,096	0,013	–S(49)	3,414	0,011
–S(41)	3,405	0,012	–S(42)	3,429	0,011

Tabelle 4. (Fortsetzung)

Pb ^{VII} (19)–S(43)	2,819 Å	0,012 Å	As(1)–S(55)	2,226 Å	0,013 Å
–S(44)	2,875	0,015	–S (4)	2,273	0,013
–S(47)	2,932	0,015	–S (2)	2,344	0,012
–S(46)	2,952	0,013	S(55)–S (4)	3,481	0,019
–S(52)	3,045	0,012	S(55)–S (2)	3,451	0,020
–S(48)	3,163	0,012	S (4)–S (2)	3,356	0,017
–S(50)	3,465	0,012			
As(2)–S (1)	2,200 Å	0,013 Å	As(3)–S(5)	2,254 Å	0,016 Å
–S(56)	2,224	0,012	–S(3)	2,266	0,013
–S (2)	2,323	0,013	–S(4)	2,333	0,013
S (1)–S(56)	3,359	0,018	S(5)–S(3)	3,408	0,019
S (1)–S (2)	3,460	0,017	S(5)–S(4)	3,403	0,019
S(56)–S (2)	3,446	0,018	S(3)–S(4)	3,484	0,017
As(4)–S(6)	2,201 Å	0,025 Å	As(5)–S(10)	2,311 Å	0,015 Å
–S(3)	2,446	0,025	–S (6)	2,349	0,015
–S(9)	2,648	0,026	–S (8)	2,709	0,018
S (6)–S(3)	3,653	0,018	–S (5)	2,880	0,017
–S(9)	3,671	0,019	S(10)–S (6)	3,343	0,018
S (3)–S(9)	3,899	0,019	–S (5)	3,798	0,020
			S(10)–S (8)	3,498	0,022
			S (6)–S (5)	3,967	0,020
			S (6)–S (8)	3,767	0,021
As(6a)–S (9)	2,287 Å	0,020 Å	As(6b)–S (8)	2,394 Å	0,020 Å
–S (8)	2,338	0,022	–S (9)	2,403	0,018
–S(10)	2,538	0,020	–S(13)	2,578	0,018
S (9)–S (8)	3,487	0,022	S (8)–S (9)	3,487	0,022
–S(10)	3,697	0,019	–S(13)	3,693	0,021
S (8)–S(10)	3,498	0,022	S (9)–S(13)	3,753	0,019
As (7)–S (7)	2,225 Å	0,014 Å	As (8)–S(14)	2,236 Å	0,012 Å
–S(13)	2,251	0,014	–S(11)	2,309	0,013
–S(11)	2,335	0,014	–S(12)	2,376	0,011
S (7)–S(13)	3,452	0,018	S(14)–S(11)	3,456	0,017
–S(11)	3,418	0,018	–S(12)	3,433	0,015
S(13)–S(11)	3,463	0,013	S(11)–S(12)	3,575	0,016
As (9)–S(15)	2,203 Å	0,012 Å	As(10)–S(18)	2,221 Å	0,013 Å
–S(17)	2,222	0,012	–S(12)	2,263	0,011
–S(16)	2,352	0,013	–S(16)	2,333	0,013
S(15)–S(17)	3,384	0,015	S(18)–S(12)	3,466	0,016
–S(16)	3,438	0,017	–S(16)	3,470	0,017
S(17)–S(16)	3,438	0,016	S(12)–S(16)	3,428	0,016

Tabelle 4. (Fortsetzung)

As(11)–S(19)	2,247 Å	0,011 Å	As(12)–S(21)	2,208 Å	0,011 Å
–S(26)	2,261	0,012	–S(20)	2,239	0,012
–S(22)	2,353	0,011	–S(22)	2,329	0,011
S(19)–S(26)	3,459	0,015	S(21)–S(20)	3,760	0,015
–S(22)	3,491	0,014	–S(22)	3,350	0,015
S(26)–S(22)	3,377	0,015	S(20)–S(22)	3,454	0,015
As(13)–S(25)	2,278 Å	0,013 Å	As(14)–S(29)	2,251 Å	0,012 Å
–S(23)	2,287	0,013	–S(24)	2,254	0,013
–S(26)	2,381	0,012	–S(25)	2,603	0,014
S(25)–S(23)	3,455	0,017	S(29)–S(24)	3,435	0,016
–S(26)	3,501	0,017	–S(25)	3,574	0,016
S(23)–S(26)	3,443	0,016	S(24)–S(25)	3,575	0,017
As(15)–S(30)	2,250 Å	0,013 Å	As(16)–S(31)	2,200 Å	0,013 Å
–S(27)	2,270	0,013	–S(33)	2,260	0,013
–S(28)	2,296	0,012	–S(32)	2,336	0,011
S(30)–S(27)	3,437	0,017	S(31)–S(33)	3,415	0,017
–S(28)	3,414	0,017	–S(32)	3,537	0,016
S(27)–S(28)	3,370	0,016	S(33)–S(32)	3,449	0,016
As(17)–S(34)	2,257 Å	0,012 Å	As(18)–S(35)	2,262 Å	0,012 Å
–S(28)	2,289	0,013	–S(42)	2,262	0,012
–S(32)	2,524	0,012	–S(38)	2,303	0,012
S(34)–S(28)	3,452	0,016	S(35)–S(42)	3,461	0,016
–S(32)	3,494	0,015	–S(38)	3,505	0,016
S(28)–S(32)	3,336	0,015	S(42)–S(38)	3,395	0,016
As(19)–S(37)	2,207 Å	0,013 Å	As(20)–S(39)	2,218 Å	0,013 Å
–S(36)	2,271	0,012	–S(41)	2,325	0,013
–S(38)	2,344	0,013	–S(42)	2,345	0,012
S(37)–S(36)	3,386	0,016	S(39)–S(41)	3,474	0,017
–S(38)	3,450	0,017	–S(42)	3,393	0,016
S(36)–S(38)	3,478	0,016	S(41)–S(42)	3,575	0,016
As(21)–S(43)	2,229 Å	0,014 Å	As(22)–S(44)	2,383 Å	0,016 Å
–S(40)	2,297	0,014	–S(46)	2,406	0,014
–S(41)	2,322	0,013	–S(40)	2,529	0,014
S(43)–S(40)	3,484	0,018	S(44)–S(46)	3,531	0,020
–S(41)	3,452	0,017	–S(40)	3,601	0,020
S(40)–S(41)	3,493	0,018	S(40)–S(46)	3,688	0,019
As(23a)–S(45)	2,246 Å	0,017 Å	As(23b)–S(45)	2,227 Å	0,017 Å
–S(48)	2,350	0,016	–S(48)	2,310	0,016
–S(44)	2,493	0,018	–S(47)	2,759	0,019
S(45)–S(48)	3,405	0,017	S(45)–S(48)	3,405	0,017
–S(44)	3,571	0,019	–S(47)	3,773	0,019
S(48)–S(44)	3,792	0,019	S(48)–S(47)	3,935	0,018

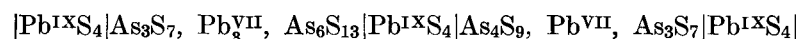
Tabelle 4. (Fortsetzung)

As(24)–S(50)	2,241 Å	0,012 Å	As(25)–S(53)	2,201 Å	0,012 Å
–S(47)	2,305	0,016	–S(49)	2,289	0,012
–S(49)	2,308	0,012	–S(51)	2,321	0,012
S(50)–S(47)	3,446	0,019	S(53)–S(49)	3,488	0,011
–S(49)	3,513	0,016	–S(51)	3,414	0,011
S(47)–S(49)	3,403	0,018	S(49)–S(51)	3,401	0,015
As(26)–S(52)	2,198 Å	0,013 Å			
–S(54)	2,241	0,012			
–S(51)	2,359	0,012			
S(52)–S(54)	3,380	0,019			
–S(51)	3,485	0,016			
S(54)–S(51)	3,456	0,019			

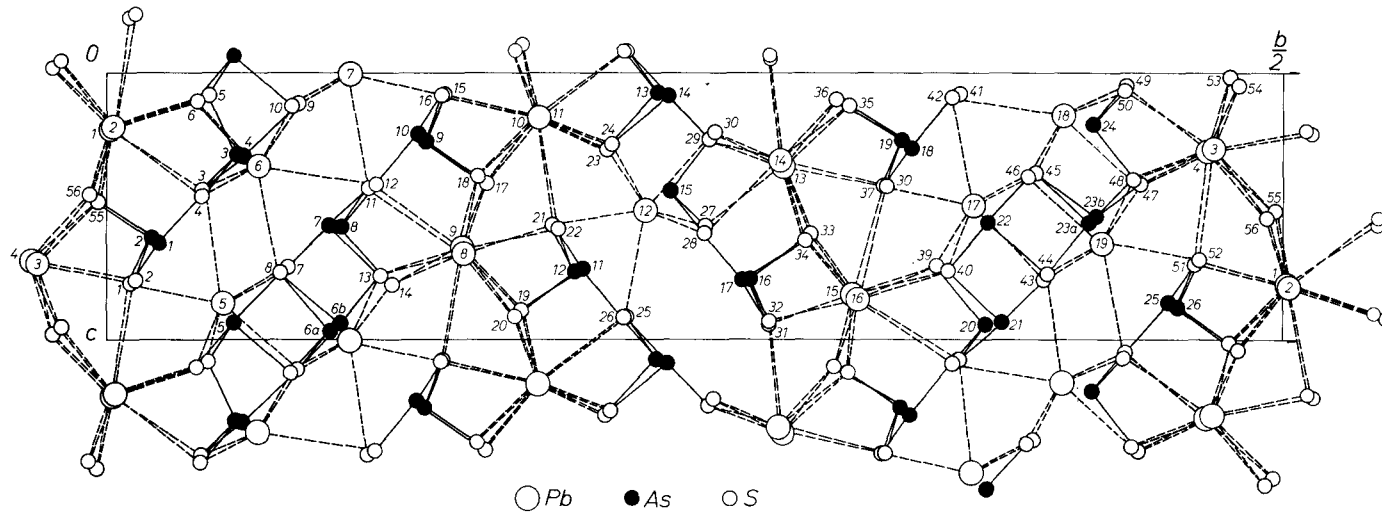
tropen, bzw. isotropen Temperaturparameter], so dürften die Standardabweichungen etwas zu klein sein.

Strukturbeschreibung

Gemäß der in der Einleitung erwähnten Strukturformel läßt sich Rathit-II schreiben als:



Die vierte $\text{Pb}^{\text{IX}}\text{S}_4$ -Schicht (\bar{A}) ist mit der ersten $\text{Pb}^{\text{IX}}\text{S}_4$ -Schicht (A) äquivalent und geht aus dieser durch die zweizählige Schraubenachse hervor. Die Pb-Atome in dieser Schicht besitzen Neuner-Koordination (Fig. 2a). Die Schicht $|\text{As}_3\text{S}_7, \text{Pb}_3^{\text{VII}}, \text{As}_6\text{S}_{13}|$ (C) besitzt eine Dicke von 13 Å. In dieser Schicht befinden sich zwei verschiedene $\text{As}_n\text{S}_{2n+1}$ -Kettenstücke mit drei dazwischen liegenden Pb^{VII} -Atomen in Siebener-Koordination (Fig. 1). Die Kettenstücke bestehen aus trigonalen AsS_3 -Pyramiden, wobei jeweils die drei Schwefelatome die Basis und das Arsenatom die Spitze bilden. Mehrere solcher Pyramiden sind zu einem stufenartigen Kettenstück zusammengehängt, so daß jeweils ein Schwefelatom gemeinsam ist (Fig. 3, 4, 5 und 6). Die (S–S)-Abstände an der Basis betragen im Mittel 3,5 Å. Die (As–S)-Abstände in der Kette sind im Mittel mit 2,34 Å bedeutend länger als die freien (As–S)-Abstände, die im Mittel bloß 2,23 Å betragen (Tab. 4). Je nach der Besetzung der Lagen As(6a) und As(6b) erhalten wir verschiedene Kettenstücke (Fig. 3 und 4). Das As(5)-Atom besitzt

Fig. 1. Projektion der Rathit-II-Struktur parallel a

zwei kürzere Bindungen zu den S(10)- und S(6)-Atomen und zwei ungewöhnlich lange Bindungen zu den S(8)- und S(5)-Atomen. Aus der Tab. 3 kann man entnehmen, daß dieses Atom einen sehr großen anisotropen Temperaturfaktor besitzt. Die längste Achse des Temperaturellipsoides liegt angenähert der Verbindung S(8)–S(5) parallel.

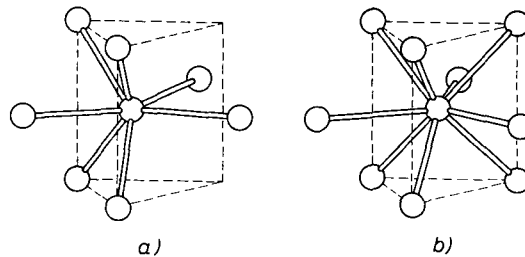


Fig. 2. a) Siebener-, b) Neuner-Koordination des Bleiatoms in Rathit-II

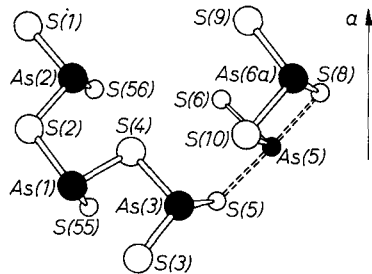


Fig. 3

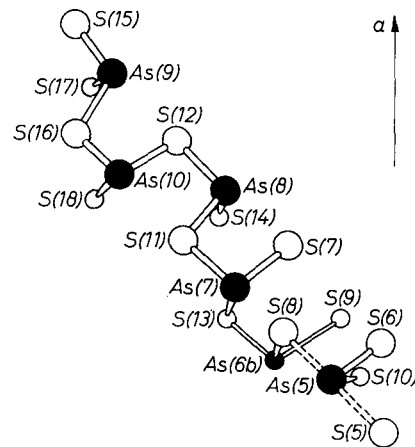


Fig. 4

Fig. 3. As_5S_{11} -Kettenstück in Rathit-II

Fig. 4. As_6S_{13} -Kettenstück von Rathit-II ($\text{As}_{5,5}\text{S}_{13}$ oder As_5S_{11})

Es wird angenommen, daß das As(5)-Atom je nach der Besetzung der As(6a)- bzw. As(6b)-Lage Bindungen mit S(6), S(10), S(5) bzw. S(6), S(10), S(8) besitzt. Denn würde bei der Besetzung der As(6a)-Lage das As(5)-Atom mit S(6), S(10), S(8) Bindungen eingehen, so ergäbe dies eine gemeinsame Kante von zwei AsS_3 -Pyramiden, was aus

Energiegründen unwahrscheinlich ist. Die Schicht (C) hat in einem Falle dem Aufbau $[\text{As}_3\text{S}_7, \text{Pb}_3^{\text{VI}}, \text{As}_6\text{S}_{13}]$, im anderen den Aufbau $[\text{As}_5\text{S}_{11}, \text{Pb}_3^{\text{VI}}, \text{As}_5\text{S}_{11}]$, je nach der Lage des As_5 -Atomes. Die Schicht $[\text{As}_4\text{S}_9, \text{Pb}^{\text{VI}}, \text{As}_3\text{S}_7]$ (B) besitzt zwei kürzere Kettenstücke mit nur einem Bleiatom in Siebener-Koordination. Die Schichtdicke beträgt dementsprechend auch nur 9,5 Å. Die zweite $[\text{As}_3\text{S}_7, \text{Pb}_3^{\text{VI}}, \text{As}_6\text{S}_{13}]$ -Schicht ist mit der ersten kristallographisch nicht äquivalent, besitzt jedoch, von kleinen Verschiebungen abgesehen, den gleichen Aufbau wie die erste Schicht. Die beiden verschieden dicken Schichten be-

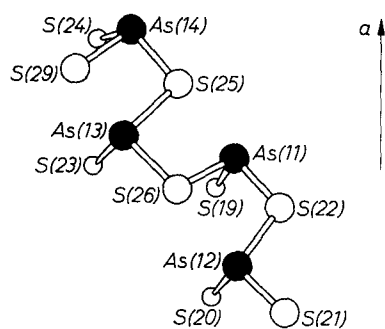


Fig. 5

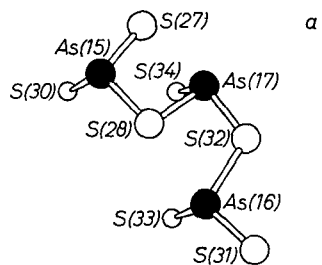


Fig. 6

Fig. 5. As_4S_9 -Kettenstück von Rathit-II (gleich wie in Baumhauerit)Fig. 6. As_3S_7 -Kettenstück (gleich wie in Baumhauerit)

sitzen den gleichen Aufbau wie die entsprechenden Schichten in Baumhauerit (ENGEL und NOWACKI, 1969) [die Gruppen As_3S_7 (Fig. 6) bzw. As_4S_9 (Fig. 5) sind mit den entsprechenden in Baumhauerit identisch].

Wir danken der Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte Nr. 384 und 386) sowie der Stiftung Entwicklungsfonds Seltene Metalle für Unterstützung bestens.

Literatur

- L. G. BERRY (1953), New data on lead sulpharsenides from Binnental, Switzerland. *Amer. Min.* **38**, 330 (Abstract).
 P. ENGEL und W. NOWACKI (1969), Die Kristallstruktur von Baumhauerit. *Z. Kristallogr.* **129**, 178–202.
 M.-TH. LEBIHAN (1962), Étude structurale de quelques sulfures de plomb et d'arsenic naturels du gisement de Binn. *Bull. Soc. franç. Min. Cristallogr.* **85**, 15–47.

- F. MARUMO and W. NOWACKI (1965), The crystal structure of rathite-I. *Z. Kristallogr.* **122**, 433–456.
- F. MARUMO and W. NOWACKI (1967), The crystal structure of dufrenoyite, $\text{Pb}_{16}\text{As}_{16}\text{S}_{40}$. *Z. Kristallogr.* **124**, 409–419.
- W. NOWACKI (1967), Über die mögliche Identität von „Liveingit“ mit Rathit-II. *N. Jahrb. Min. Monatsh.*, 353–354.
- W. NOWACKI (1969), Kristallchemie der Sulfosalze aus dem Lengenbach. *Jahrb. Nath. Museum Bern für die Jahre 1966–1968*, S. 63–84.
- W. NOWACKI, Y. IITAKA, H. BÜRKI and V. KUNZ (1961), Structural investigations on sulfosalts from the Lengenbach, Binn Valley (Ct. Wallis), Part 2. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* **41**, 103–116.
- B. RIBÁR, CH. NICCA (†) und W. NOWACKI (1969), Dreidimensionale Verfeinerung von Dufrenoyit, $\text{Pb}_8\text{As}_8\text{S}_{20}$. *Z. Kristallogr.* **130**, 15–40.
- R. H. SOLLY and G. T. PRIOR (1919), A lead-grey fibrous mineral from the Binn Valley, Switzerland. *Mineral. Mag.* **18**, 360–362.