

## Die Kristallstruktur von Imhofit, $\text{Tl}_{5,6}\text{As}_{15}\text{S}_{25,3}$ \*

Von V. DIVJAKOVIĆ\*\* und W. NOWACKI

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern

(Eingegangen am 31. Mai 1976, in endgültiger Fassung am 4. September 1976)

### Abstract

The substructure of imhofite was determined by means of three-dimensional counter data. One formula unit  $\text{Tl}_{5,6}\text{As}_{15}\text{S}_{25,3}$  is in the monoclinic subcell with  $a = 8.755 \pm 0.005$ ;  $b = 24.425 \pm 0.015$ ;  $c = 5.739 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.28^\circ \pm 5'$ ;  $d_x = 4.39 \text{ g/cm}^3$ , space group  $P2_1/n$ . Direct phase determination by means of the symbolic addition procedure yielded the crystal structure.

Tl(1) is coordinated by eight, Tl(2) by seven S atoms. The coordination polyhedron around Tl(1) is a deformed trigonal prism with two additional S atoms against two side faces. The coordination polyhedron around Tl(2) is a strongly deformed octahedron with a split corner. The As atoms show a trigonal-pyramidal coordination to the S atoms. The  $\text{AsS}_3$  pyramids form isolated  $\text{As}_{15}\text{S}_{25}$  groups. Layered zones (A) and (B) perpendicular to the  $b$  axis are present; they differ from another by their structure and the occupation of the atomic sites. The Tl(1) $\text{S}_6$  prisms are in the fully occupied zones (B) and form infinite chains  $\parallel [101]$ .

### Auszug

Die Struktur von Imhofit wurde mittels dreidimensionaler Zählrohrdaten bestimmt. Eine Formeleinheit  $\text{Tl}_{5,6}\text{As}_{15}\text{S}_{25,3}$  befindet sich in der monoklinen Subzelle mit den Gitterkonstanten  $a = 8,755 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ;  $b = 24,425 \pm 0,015 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,739 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 108,28^\circ \pm 5'$ ;  $d_x = 4,39 \text{ g/cm}^3$ , Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Kristallstruktur wurde durch direkte Phasenbestimmung nach dem symbolischen Additionsverfahren ermittelt.

Tl(1) ist von acht, Tl(2) von sieben S-Atomen umgeben. Das Koordinationspolyeder um Tl(1) ist ein deformiertes trigonales Prisma mit zwei zusätzlichen S-Atomen gegen je eine Prismaseite. Das Koordinationspolyeder um Tl(2) ist ein stark deformiertes Oktaeder mit aufgespaltener Spitze. Die As-Atome besitzen trigonal-pyramidale Koordination durch die S-Atome. Die  $(\text{AsS}_3)$ -Pyramiden bilden isolierte  $(\text{As}_{15}\text{S}_{25})$ -Gruppen. Senkrecht zur  $b$ -Achse sind abwechselnd

\* Mitteilung Nr. 295; Teil 88 über Sulfide und Sulfosalze.

\*\* Jetzige Adresse: Institut za fiziku PMF, 21000 Novi Sad, Ilije Djuričića 4, Jugoslawien.

schichtartige Zonen A und B zu erkennen, die sich in ihrem Aufbau und durch die Besetzung der Atomlagen unterscheiden. Die  $[\text{Tl}(1)\text{S}_6]$ -Prismen befinden sich in den vollbesetzten Zonen (B) und bilden unendliche Ketten  $\parallel [101]$ .

### Einleitung

Im Jahre 1964 wurde im Lenggenbach (Binnatal, Kanton Wallis) ein neues Tl,As-Sulfosalz gefunden und zu Ehren des bekannten Strahlers JOSEF IMHOF, Imhofit genannt. Durch BURRI *et al.* (1965) wurden die chemische Zusammensetzung, die kristallographischen Daten und einige optische Eigenschaften des Minerals beschrieben.

Imhofitkristalle haben eine Pseudoperiode  $c = 11,478 \text{ \AA}$ . Unter Berücksichtigung der Überreflexe erhält man (mit  $0k0$ ,  $k = 2n$ ) die Raumgruppe  $P2_1$  oder  $P2_1/m$  (BURRI *et al.*, 1965). Im Laufe der röntgenographischen Untersuchungen an zahlreichen Imhofitkristallen stellten wir fest, daß die Überstruktureffekte verschiedene relative Intensitäten aufweisen können. Für diese Arbeit wurde ein möglichst großer Imhofitkristall ausgewählt, bei dem die Überstruktureffekte in ihren Intensitäten sehr schwach und streifig ausgebildet waren.

### Experimentelles

Als Untersuchungsmaterial standen uns mehrere Handstücke mit Imhofitkristallen vom Lenggenbach zur Verfügung. Die Kristalle sind stets plättchenförmig und  $\parallel (010)$  verwachsen. Die Einkristalle sind sehr klein. Der zur Strukturbestimmung verwendete Kristall (L 9416-74) hatte die Dimensionen  $0,038 \times 0,028 \text{ mm}$ ; die Dicke betrug nur  $0,0034 \text{ mm}$ . Oszillations- und Weissenbergaufnahmen zeigten eine Pseudoperiode in der  $c$ -Richtung. Die Reflexe mit ungeradem  $l$  sind sehr schwach und streifig. Vernachlässigt man diese sehr schwachen Überstruktureffekte, so erhält man für die Subzelle die Raumgruppe  $P2_1/n$ . Mit einer  $114,6 \text{ mm}$ -Supper-Rückstrahlkamera wurden die Gitterkonstanten bestimmt. Als Eichsubstanz diente reines Silicium.

Tabelle 1. Imhofit-Mikrosondenanalyse

	G. BURRI <i>et al.</i> (1965)	Berechnet
Tl	33,6	37,2
As	30,2	36,5
Cu	1,67	—
S	33,7	26,3
$\Sigma$	99,17	100,0

Aus 45 Reflexen ergab die Ausgleichrechnung die Gitterkonstanten der monoklinen Subzelle  $a = 8,755 \pm 0,005$ ;  $b = 24,425 \pm 0,015$ ;  $c = 5,739 \pm 0,003$  Å,  $\beta = 108,28 \pm 5'$ . Mit einer Formeleinheit  $\text{Tl}_{5,6}\text{As}_{15}\text{S}_{25,3}$  in der Zelle ergibt sich die röntgenographische Dichte  $4,39$  g/cm<sup>3</sup>. In Tab. 1 ist eine Mikrosondenanalyse von Imhofit zusammen mit den berechneten Daten angegeben.

Auf einem Supper-Pace-Autodiffraktometer wurden die Intensitäten von 2695 äquivalenten Reflexen  $\parallel a$  (nullter, 1., 2. Schichtlinie) und parallel der Subperiode  $c$  (nullter, 1., 2., ..., 6. Schichtlinie) mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung gemessen. Die Intensitäten wurden zuerst für Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert. Eine Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm ABSCOR (nach ALCOCK, 1970) durchgeführt. Die linearen Faktoren variieren zwischen 0,321 für den Reflex 020 bis zu 0,792 für den Reflex 029 1. Jedem Reflex wurde ein Gewicht  $w \sim 1/\sigma^2(F_0)$  zugeordnet. Reflexe mit  $I < 2,34\sigma(I)$  wurden als unbeobachtet kodifiziert. Anschließend wurden die äquivalenten Reflexe gemittelt, und es ergaben sich 2082 unabhängige Reflexe, von denen 706 unbeobachtet waren.

#### Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Die Substruktur von Imhofit konnte mittels direkter Methoden gefunden werden (Programm STRUKTUR nach ENGEL, 1972). Dem stärksten Maximum in der  $E$ -Map wurde ein Tl-Atom und den drei mittelstarken Maxima wurden As-Atome zugeordnet. Neben dem starken Maximum zeigte die  $E$ -Map noch einige kleinere Maxima als mögliche S-Lagen. Mit den gefundenen Me-Lagen wurde eine Fouriersynthese berechnet, in der neben den eingegebenen Lagen noch weitere Maxima beobachtet und entsprechend ihrer Peakhöhe zunächst den S-Atomen zugeordnet wurden. Aus stereochemischen Gründen wurden zwei S-Atome mit zwei zu 50% besetzten As-Lagen und ein drittes S-Atom mit einer zu 25% besetzten Tl-Lage vertauscht. Dieses Strukturmodell wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate mit dem Vollmatrix-Programm RFINE (FINGER, 1969) verfeinert. Unter Berücksichtigung der anomalen Streuung und isotroper Temperaturfaktoren betrug der ungewichtete  $R$ -Wert für alle Reflexe 23%.

Eine Differenz-Fouriersynthese ergab für die As(2)-Lage leicht negative Werte und ein Maximum in der Nähe von Tl(2) (in der  $x$ -Richtung um 0,8 Å verschoben). Deshalb wurde die Tl(2)-Lage in zwei unabhängige Tl-Lagen aufgespalten und für As(2) eine kleinere Besetzungszahl eingeführt. Die Verfeinerung der Besetzungszahlen

für teilweise besetzte Lagen ergab die Werte, die in Tab. 2 enthalten sind. Die isotropen Temperaturfaktoren für die Tl-Atome haben relativ große Werte.

Anschließend wurde für alle Atome [außer S(1), Tl(2) und Tl(2A)] anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt. Der ungewichtete  $R$ -Wert betrug nach einigen Zyklen 15,1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> für alle und 10,6<sup>0</sup>/<sub>0</sub> für die beobachteten Reflexe, während der gewichtete  $R$ -Wert auf 7,6<sup>0</sup>/<sub>0</sub> bzw.

Tabelle 2. Koordinaten und Temperaturfaktoren für die Gleichung  
 $T = \exp [-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + hk\beta_{12} + kl\beta_{23} + lh\beta_{31})]$   
 (mit den Standardabweichungen) der Atome von Imhofit

Atom- anzahl	Parameter	Anisotrope Temperaturfaktoren			$B_{\text{isotr.}}$
Tl(1) 1,0	$x$ 0,0492(2)	$\beta_{11} = 0,0156(3)$	$\beta_{12} = -0,0006(1)$	4,1 Å <sup>2</sup>	
	$y$ 0,1587(1)	$\beta_{22} = 0,0017(1)$	$\beta_{13} = 0,0046(4)$		
	$z$ -0,0266(4)	$\beta_{33} = 0,0321(10)$	$\beta_{23} = -0,0009(2)$		
Tl(2) 0,27	$x$ 0,2692(8)			4,9	
	$y$ 0,4626(3)				
	$z$ 0,400 (2)				
Tl(2A) 0,13	$x$ 0,171 (2)			5,0	
	$y$ 0,4579(6)				
	$z$ 0,372 (4)				
As(1) 1,0	$x$ 0,9156(4)	$\beta_{11} = 0,0069(5)$	$\beta_{12} = 0,0003(1)$	2,1	
	$y$ 0,2629(1)	$\beta_{22} = 0,0006(1)$	$\beta_{13} = 0,0033(8)$		
	$z$ 0,2780(9)	$\beta_{33} = 0,023 (2)$	$\beta_{23} = -0,0005(3)$		
As(2) 0,75	$x$ 0,8862(5)	$\beta_{11} = 0,0097(7)$	$\beta_{12} = -0,0000(2)$	1,5	
	$y$ 0,4074(2)	$\beta_{22} = 0,0003(1)$	$\beta_{13} = 0,0011(11)$		
	$z$ 0,2332(10)	$\beta_{33} = 0,007 (2)$	$\beta_{23} = 0,0004(3)$		
As(3) 1,0	$x$ 0,5781(3)	$\beta_{11} = 0,0052(4)$	$\beta_{12} = 0,0004(1)$	1,3	
	$y$ 0,1616(1)	$\beta_{22} = 0,0008(1)$	$\beta_{13} = 0,0039(7)$		
	$z$ 0,3288(7)	$\beta_{33} = 0,0077(16)$	$\beta_{23} = 0,0014(3)$		
As(4) 0,5	$x$ 0,2225(7)	$\beta_{11} = 0,0063(9)$	$\beta_{12} = 0,0001(3)$	1,6	
	$y$ 0,4699(3)	$\beta_{22} = 0,0006(1)$	$\beta_{13} = 0,0004(15)$		
	$z$ 0,0965(16)	$\beta_{33} = 0,011 (4)$	$\beta_{23} = 0,0009(5)$		
As(5) 0,5	$x$ 0,7244(7)	$\beta_{11} = 0,0056(9)$	$\beta_{12} = 0,0001(3)$	1,8	
	$y$ 0,0330(3)	$\beta_{22} = 0,0006(1)$	$\beta_{13} = -0,0006(16)$		
	$z$ 0,1683(16)	$\beta_{23} = 0,018 (4)$	$\beta_{23} = -0,0000(5)$		

Tabelle 2. (Fortsetzung)

Atom- anzahl	Parameter	Anisotrope Temperaturfaktoren			$B_{\text{isotr.}}$
S(1) 0,5	$x$ 0,9137(16) $y$ 0,0272(6) $z$ -0,030 (4)				2,3
S(2) 1,0	$x$ 0,3814(9) $y$ 0,0879(3) $z$ 0,122 (2)	$\beta_{11} = 0,0123(14)$ $\beta_{22} = 0,0012(2)$ $\beta_{33} = 0,023 (5)$	$\beta_{12} = -0,0019(4)$ $\beta_{13} = 0,005 (2)$ $\beta_{23} = -0,0014(7)$		3,0
S(3) 1,0	$x$ 0,7431(8) $y$ 0,3308(3) $z$ 0,074 (2)	$\beta_{11} = 0,0096(11)$ $\beta_{22} = 0,0009 (1)$ $\beta_{33} = 0,018 (4)$	$\beta_{12} = 0,0001(3)$ $\beta_{13} = -0,001(2)$ $\beta_{23} = 0,0006(6)$		2,5
S(4) 1,0	$x$ 0,8171(9) $y$ 0,1027(3) $z$ 0,437 (2)	$\beta_{11} = 0,0102(12)$ $\beta_{22} = 0,0010(1)$ $\beta_{33} = 0,021 (5)$	$\beta_{12} = -0,0000(3)$ $\beta_{13} = 0,002 (2)$ $\beta_{23} = -0,0013(7)$		2,6
S(5) 0,83	$x$ 0,6782(10) $y$ 0,4664(4) $z$ 0,074 (2)	$\beta_{11} = 0,0089(14)$ $\beta_{22} = 0,0008(2)$ $\beta_{33} = 0,025 (6)$	$\beta_{12} = 0,0016(4)$ $\beta_{13} = -0,002(2)$ $\beta_{23} = 0,0005(8)$		2,7
S(6) 1,0 1,0	$x$ 0,1347(8) $y$ 0,3175(3) $z$ 0,461 (2)	$\beta_{11} = 0,0076(10)$ $\beta_{22} = 0,0012(1)$ $\beta_{33} = 0,011 (4)$	$\beta_{12} = -0,0007(3)$ $\beta_{13} = 0,001 (2)$ $\beta_{23} = + 0,0004(6)$		2,2
S(7) 1,0	$x$ 0,3280(9) $y$ 0,2507(3) $z$ 0,093 (2)	$\beta_{11} = 0,0116(13)$ $\beta_{22} = 0,0012(1)$ $\beta_{33} = 0,019 (5)$	$\beta_{12} = -0,0008(3)$ $\beta_{13} = 0,011(2)$ $\beta_{23} = -0,0016(6)$		2,5

6,9% fiel. Dieser Unterschied zwischen gewichtetem und ungewichtetem  $R$ -Wert wird durch eine schlechte Übereinstimmung von  $|F_o|$  und  $|F_c|$  bei höheren Abbeugungswinkeln verursacht.

Die Atomparameter und Temperaturfaktoren sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Zusätzlich wurden die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (HAMILTON, 1959) aufgeführt.

### Diskussion der Resultate

Die Atomabstände und Winkel sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Eine Parallelprojektion (nahezu  $\parallel c$ ) gibt Fig. 1 wieder. Fig. 2 zeigt die Koordinationspolyeder um die TI(1)-, TI(2)-Atome, Fig. 3 die Ver-

knüpfung der  $[\text{AsS}_3]$ -Pyramiden. In Fig.4 ist die Anordnung der  $[\text{Tl}(1)\text{S}_6]$ -Prismen zur Darstellung gebracht.

In der Subzelle des Imhofites befinden sich zwei unabhängige Tl-Lagen. Die Tl(1)-Lage ist vollbesetzt und von acht S-Atomen in

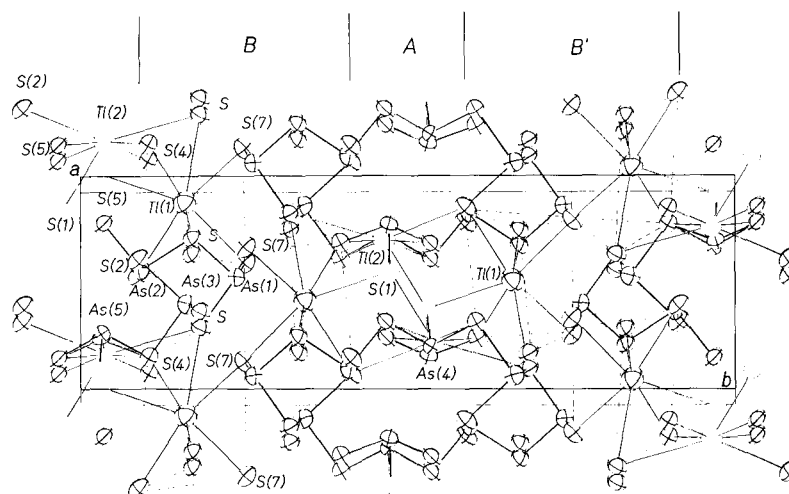


Fig.1. Parallelprojektion (nahezu parallel  $c$ ) der Struktur des Imhofites

Tabelle 3. Zwischenatomare Abstände und Winkel in Imhofit

Tl(1)—S(7)	3,23(1) Å	Tl(2A)—S(2)	3,21(2) Å
—S(2)	3,26(1)	—S(4')	3,43(2)
—S(3)	3,26(1)	—S(4)	3,47(2)
—S(7)	3,28(1)	—S(2')	3,47(1)
—S(3')	3,34(1)	—S(6)	3,50(2)
—S(4)	3,40(1)	—S(5')	3,55(2)
—S(1)	3,42(1)	—S(5)	3,72(2)
—S(6)	3,65(1)	—S(1)	3,85(2)
Mittel	3,36	Mittel	3,53
Tl(1)—As(1)	3,49(1)	As(1)—S(7)	2,20(1)
Tl(2)—S(1)	3,08(1)	—S(3)	2,30(1)
—S(4)	3,24(1)	—S(6)	2,30(1)
—S(2)	3,32(1)	Mittel	2,27
—S(4')	3,38(1)	As(2)—S(2)	2,25(1)
—S(5')	3,38(2)	—S(3)	2,28(1)
—S(5)	3,38(1)	—S(5)	2,28(1)
—S(6)	3,78(1)	Mittel	2,27
Mittel	3,37		

Tabelle 3. (Fortsetzung)

As(3)—S(6)	2,37(1) Å	S(3)—Tl(1)—S(4)	71,9(2)
—S(4)	2,45(1)	S(3)— —S(7)	78,9(2)
—S(2)	2,52(1)	S(1)— —S(3)	109,0(3)
Mittel	2,45		
		S(1)—Tl(2)—S(4)	96,4(3)°
As(4)—S(5)	2,16(1)	S(1)— —S(4')	100,2(5)
—S(1)	2,27(1)	S(1)— —S(5)	65,9(3)
—S(4)	2,27(1)	S(1)— —S(5')	70,1(3)
Mittel	2,23	S(5)— —S(4)	60,4(2)
		S(5')— —S(4')	59,0(3)
As(5)—S(5)	2,18(1)	S(4)— —S(4')	120,4(3)
—S(4)	2,27(1)	S(5)— —S(5')	116,1(4)
—S(1)	2,29(1)	S(2)— —S(6)	137,4(3)
Mittel	2,25		
		S(3)—As(1)—S(6)	97,8(3)*
Mittel aller As—S	2,29	S(6)— —S(7)	99,6(3)
		S(3)— —S(7)	100,7(3)
S(7')—Tl(1)—S(3')	67,7(2)°	S(3)—As(2)—S(5)	95,1(3)
S(7')— —S(2)	76,1(2)	S(2)— —S(5)	95,9(3)
S(3')— —S(2)	69,4(3)	S(2)— —S(3)	105,2(3)
S(7)— —S(6)	60,3(2)		
S(7)— —S(4)	67,0(3)	S(4)—As(3)—S(6)	87,2(3)
S(6)— —S(4)	74,9(2)	S(2)— —S(6)	92,1(3)
S(7)— —S(7')	85,5(2)	S(2)— —S(4)	95,9(3)
S(6)— —S(3')	100,8(2)		
S(4)— —S(2)	104,7(3)	S(1)—As(4)—S(5)	97,1(5)
S(1)— —S(2)	77,5(2)	S(4)— —S(5)	97,5(3)
S(1)— —S(3')	98,1(4)	S(1)— —S(4)	98,7(5)
S(1)— —S(4)	60,6(4)		
S(1)— —S(6)	79,0(2)	S(1)—As(5)—S(5)	95,8(5)
S(3)— —S(2)	66,9(2)	S(4)— —S(5)	96,8(3)
S(3)— —S(7')	64,5(2)	S(1)— —S(4)	102,9(5)

\* Mittel aller S—As—S = 97,2°.

Abständen von 3,23—3,65 Å umgeben. Das Koordinationspolyeder ist ein deformiertes trigonales Prisma mit zwei zusätzlichen S-Atomen, deren Bindungen nahezu senkrecht auf je einer Prismenseite stehen (Typ *c* nach MARUMO und NOWACKI, 1967). Leicht abgewinkelt zur dritten freien Prismenseite befindet sich As(1) im Abstand von 3,49 Å zu Tl(1) (Fig. 2). Solche (Tl—As)-Kontakte findet man z. B. in Strukturen von Hatchit (MARUMO und NOWACKI, 1967, mit Tl—As = 3,48 Å)

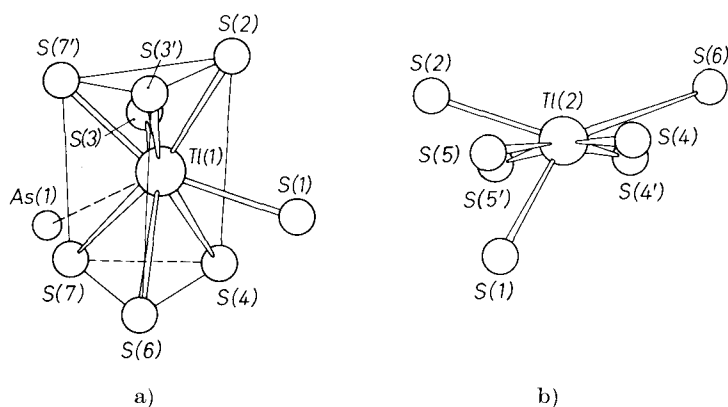
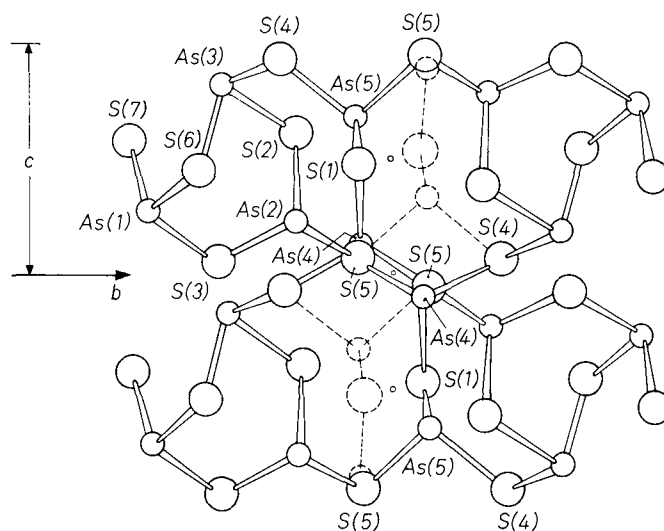


Fig. 2. Koordination der Tl(1)- und Tl(2)-Atome im Inhofite

Fig. 3. Verknüpfung der  $(\text{AsS}_3)$ -Pyramiden in der Struktur des Inhofites

Wallisit (TAKÉUCHI, OHMASA und NOWACKI, 1968, mit  $\text{Tl-As} = 3,37\text{\AA}$ ), Lorandit (FLEET, 1973, mit  $\text{Tl-As} = 3,50\text{\AA}$ ) und von synthetischem Christit,  $\text{HgTlAsS}_3$  (BROWN und DICKSON, 1976, mit  $\text{Tl-As} = 3,49\text{\AA}$ ).

Die Tl(2)-Lage ist aufgespalten. Während die  $y$ - und  $z$ -Koordinaten praktisch gleich sind, beträgt die Aufspaltung der  $x$ -Koordinate etwa  $0,8\text{\AA}$ . Die erste Tl(2)-Lage ist zu 27% besetzt und von  $(6 + 1)$  S-Atomen in Abständen von  $3,08$ – $3,38$  und  $3,78\text{\AA}$  umgeben.



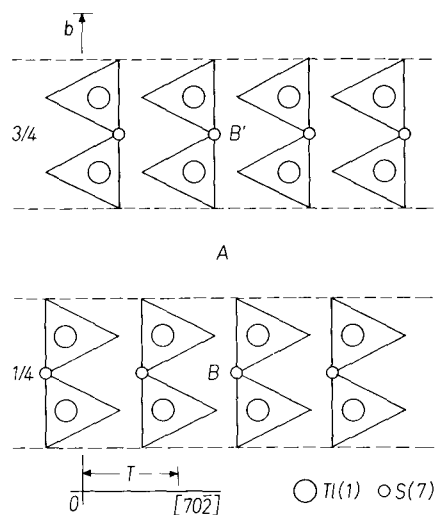


Fig. 4. Die Anordnung der  $[Tl(1)S_6]$ -Prismen in der Struktur. Projektion parallel der  $[101]$ -Richtung

Die zweite Tl(2)-Lage, als Tl(2A) bezeichnet, ist zu  $13\frac{0}{10}$  besetzt und von  $(6 + 2)$  S-Atomen in den Abständen  $3,21$ – $3,55$  und  $3,72$ ,  $3,85$  Å umgeben. Während die Tl(2A)-Lage unregelmäßig von acht S-Atomen koordiniert ist, kann das Koordinationspolyeder um Tl(2) als deformiertes Oktaeder mit aufgespaltener Spitze beschrieben werden (gemäß Typ *b* nach MARUMO und NOWACKI, 1967) (Fig. 2).

Von fünf unabhängigen As-Lagen sind As(2), As(4) und As(5) nur teilweise besetzt (Tab. 2). Sie bilden wie As(1) und As(3) mit den S-Atomen eine leicht deformierte trigonal-pyramidale Koordination (Tab. 3, Fig. 3). Die  $[As(3)–S]$ -Abstände ( $2,52$ ,  $2,37$ ,  $2,45$ , Mittel  $2,45$  Å) sind etwas länger als die üblichen (As–S)-Bindungen bei trigonal-pyramidaler Koordination. Ähnliche Abstände findet man in den Strukturen von Dufrenoyisit,  $Pb_8As_8S_{20}$  (B. RIBÁR *et al.*, 1969),  $[As(7)–S]$ , Mittel  $2,44$  Å] und Baumhauerit (P. ENGEL und W. NOWACKI, 1969).

Die  $(AsS_3)$ -Pyramiden sind miteinander zu endlichen  $(As_{15}S_{25})$ -Gruppen (genauer  $As_{15}S_{25,3}$ ) verbunden. Wie Fig. 3 zeigt, besteht die endliche Baugruppe aus vier  $(As_3S_6)$ -Ringen, die über zwei  $(As_2S)$ -Kettenstücke miteinander verbunden sind. Die Kettenstücke liegen in den teilweise besetzten Zonen. Da sich die symmetrischäquivalenten Kettenstücke (gestrichelt gezeichnet) gegenseitig ausschließen, ist in

Fig. 3 eine mittlere Verteilung dargestellt. Imhofit gehört demnach in der Klassifikation der Sulfosalze von NOWACKI (1968/69) mit einem Verhältnis von S: As =  $\varphi \approx 1,7$  zur Gruppe V. a<sub>1</sub>.

Senkrecht zur *b*-Achse sind in der Struktur des Imhofites parallele, unendliche schichtförmige Zonen, (A) und (B), zu erkennen. Diese Zonen unterscheiden sich in ihrem Aufbau und durch die Besetzung der Atomlage. Die Zone (B) enthält Atom ein vollbesetzten [außer As(2), 75<sup>0</sup>/<sub>0</sub>], die Zone (A) in nur teilweise besetzten Lagen (Fig. 1). Die Koordinationspolyeder um Tl(1) befinden sich in den vollbesetzten Zonen (B) und (B') [(B) und (B') sind über eine 2<sub>1</sub>-Achse symmetrisch äquivalent]. Die [Tl(1)S<sub>6</sub>]-Prismen haben gemeinsame Ecken S(7) und bilden unendliche parallele Ketten in Richtung [101]. Die Prismen innerhalb einer Kette sind um etwa 62° gegeneinander abgewinkelt (Fig. 4).

Die Verknüpfung benachbarter Prismenketten erfolgt über die [As(1)S<sub>3</sub>]- und über die [As(3)S<sub>3</sub>]-Pyramiden. Je zwei S-Atome der [MeS<sub>3</sub>]-Pyramiden gehören zu Prismen der gleichen Kette, je ein S-Atom gehört zu benachbarten parallelen Prismenketten (Fig. 1). Die zwei vollbesetzten Lagen S(2) und S(3) der [As(2)S<sub>3</sub>]-Pyramide verknüpfen zusätzlich benachbarte Prismenketten, während die teilweise besetzte S(5)-Lage zur Zone (A) gehört. Diese wird durch Tl(2), As(4), As(5), S(1) und S(5) aufgebaut. As(4) und As(5) bilden mit S(1), S(4) und S(5) die übliche trigonal-pyramidale Konfiguration (Fig. 3).

Die Verknüpfung der Zonen (A) und (B) erfolgt, wie oben erwähnt, über As(2)–S(5), sowie [Tl(1)–S(1)], [Tl(2)–S(2,4,4',6)]- und [As(4,5)–S(4)]-Bindungen (Fig. 1). Die unendlichen Zonen (A) und (B) lassen sich durch die Formeln Tl<sub>0,8</sub>As<sub>2</sub>S<sub>2,7</sub> und Tl<sub>2</sub>As<sub>5,5</sub>S<sub>10</sub> darstellen; ihre Dicken parallel *b* betragen 4,5 und 7,5 Å. Die gute Spaltbarkeit der Imhofitkristalle nach (010) läßt sich durch den schichtförmigen, zonalen Aufbau der Struktur erklären.

Wir sind den Herren A. EDENHARTER und Privatdozent Dr. P. ENGEL (Bern) für verschiedene Hilfe zu Dank verpflichtet.

Die Untersuchung wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.228-0.74) und von der Stiftung Entwicklungsfonds Seltene Metalle unterstützt.

#### Literatur

N. W. ALCOCK (1970), The analytical method of absorption correction. Crystallographic computing. Ed. F. R. AHMED. Munksgaard, Copenhagen.

- K. L. BROWN and F. W. DICKSON (1976), The crystal structure of synthetic christite,  $\text{HgTlAsS}_3$ , *Z. Kristallogr.* **144**, 367–376.
- G. BURRI, S. GRAESER, F. MARUMO und W. NOWACKI (1965), Imhofit, ein neues Thallium-Arsensulfosalz aus dem Lengenbach (Binnatal, Kanton Wallis). *Chimia* **19**, 499–500.
- P. ENGEL (1972), Kristallographische Programme 1975, ein neues Programmsystem in PL/I. (Ref. Schweiz. Ges. Kristallogr., Aarau, Okt. 1975.) *Z. Kristallogr.* **142** (1975) 456.
- P. ENGEL und W. NOWACKI (1969), Die Kristallstruktur von Baumhauerit. *Z. Kristallogr.* **129**, 178–202.
- L. W. FINGER (1969), Determination of cation distribution by least-squares refinement of single-crystal x-ray data. *Carnegie Inst. Washington Year Book* **67**, 216–217.
- M. E. FLEET (1973), The crystal structure and bonding of lorandite,  $\text{Tl}_2\text{As}_2\text{S}_4$ . *Z. Kristallogr.* **138**, 147–160.
- W. C. HAMILTON (1959), On the isotropic temperature factor equivalent to a given anisotropic temperature factor. *Acta Crystallogr.* **12**, 609–610.
- F. MARUMO and W. NOWACKI (1967), The crystal structure of hatchite,  $\text{PbTlAgAs}_2\text{S}_5$ . *Z. Kristallogr.* **125**, 249–265.
- W. NOWACKI (1968/69), Zur Klassifikation und Kristallchemie der Sulfosalze. *Z. Kristallogr.* **128**, 427–428; *Schweiz. Min. Mitt.* **49** 105–106 und *Acta Crystallogr.* **B 26**, 286–289 (Bragg-Festschrift).
- B. RIBÁR, CH. NICCA und W. NOWACKI (1969), Dreidimensionale Verfeinerung der Kristallstruktur von Dufrenoyzit,  $\text{Pb}_8\text{As}_8\text{S}_{20}$ . *Z. Kristallogr.* **130**, 15–40.
- Y. TAKÉUCHI, M. OHMASA and W. NOWACKI (1968), The crystal structure of wallisite,  $\text{PbTlCuAs}_2\text{S}_5$ , the Cu analogue of hatchite,  $\text{PbTlAgAs}_2\text{S}_5$ . *Z. Kristallogr.* **127**, 349–365.