

Neubestimmung der Kristallstruktur von Gratonit, $\text{Pb}_9\text{As}_4\text{S}_{15}$ *

Von B. RIBAR und W. NOWACKI

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern

(Eingegangen am 19. Januar 1968)

Abstract

The crystal structure of gratonite has been redetermined with the use of three-dimensional intensity data. The intensities were obtained by counter and photographic technique. Three chemical units of $\text{Pb}_9\text{As}_4\text{S}_{15}$ are contained in the unit cell of the symmetry C_{3v}^5-R3m with $a_{\text{hex}} = 17.758 \pm 0.014 \text{ \AA}$, $c_{\text{hex}} = 7.807 \pm 0.006 \text{ \AA}$. The refinement of the structure was performed by the three-dimensional least-squares method.

Two independent Pb atoms are surrounded by seven S atoms. As atoms have a trigonal-pyramidal coordination by S atoms. The AsS_3 pyramids are isolated. The As–S distances ranging from 2.234 \AA to 2.299 \AA are in good agreement with the As–S covalent-bond length. The Pb–S distances obtained are between 2.776 and 3.436 \AA .

Auszug

Die Kristallstruktur von Gratonit wurde mittels dreidimensionaler Intensitätsdaten neu bestimmt. Die Intensitäten wurden mittels eines Zählrohres und photometrisch gemessen. Drei Formeleinheiten $\text{Pb}_9\text{As}_4\text{S}_{15}$ sind in der Einheitszelle der Symmetrie C_{3v}^5-R3m mit $a_{\text{hex}} = 17,758 \pm 0,014 \text{ \AA}$, $c_{\text{hex}} = 7,807 \pm 0,006 \text{ \AA}$ enthalten. Die Strukturverfeinerung wurde mit der Methode der kleinsten Quadrate vorgenommen.

Zwei unabhängige Pb-Atome sind von sieben S-Atomen umgeben. Die As-Atome weisen trigonal-pyramidale Koordination durch die S-Atome auf. Die AsS_3 -Pyramiden sind voneinander getrennt. Die (As–S)-Abstände zwischen $2,234 \text{ \AA}$ und $2,299 \text{ \AA}$ befinden sich in guter Übereinstimmung mit dem (As–S)-Abstand bei kovalenter Bindung. Die erhaltenen (Pb–S)-Abstände liegen zwischen $2,776 \text{ \AA}$ und $3,436 \text{ \AA}$.

* Mitt. Nr. 184 der Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern, Bern, Sahlistr. 6 (Schweiz). — Teil 40 über Sulfide und Sulfosalze.

I. Einleitung

Die Struktur von Gratonit, $\text{Pb}_9\text{As}_4\text{S}_{15}$, bestimmt von RÖSCH (1963) weist einige unwahrscheinliche Abstände und Temperaturfaktoren auf. Sie wurde daher mittels dreidimensionaler Methoden neu bestimmt. Gratonit stellt das letzte Glied in der Reihe der reinen Pb-As-Sulfosalze dar, wenn man diese nach steigendem PbS-Gehalt anordnet. Das Verhältnis Pb:As für Gratonit ist das größte. Gratonit wurde bisher nicht hydrothermal erhalten und auch in der Grube Lenggenbach bisher nicht gefunden.

II. Experimentelles

Als Untersuchungsmaterial diente ein Kristall aus Wiesloch, Deutschland. Schwenk- und Weissenbergaufnahmen mit Hilfe einer Supper Precision Back-Reflection Weissenberg Camera (Durchmesser 114,6 mm) lieferten die Gitterkonstanten

$$\begin{aligned} a_{\text{hex}} &= 17,758 \pm 0,014 \text{ \AA} & c_{\text{hex}} &= 7,807 \pm 0,006 \text{ \AA} \\ a_{\text{rh}} &= 10,58 \pm 0,01 \text{ \AA} & \alpha_{\text{rh}} &= 114^\circ 10' \pm 10' \end{aligned}$$

und die Raumgruppe C_{3v}^5-R3m (nur Reflexe mit $h-k+l = 3n$ sind vorhanden). Das Volumen der Elementarzelle wird $V = 2132,1 \text{ \AA}^3$. Als Eichsubstanz diente 99,90% reines Silizium. Aus der Dichte $d = 6,22 \text{ g cm}^{-3}$ ergeben sich $Z = 3$ Formeleinheiten $\text{Pb}_9\text{As}_4\text{S}_{15}$ in der hexagonalen Elementarzelle; die röntgenographische Dichte wird $d_x = 6,18 \text{ g cm}^{-3}$. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mittels der Elektronenmikrosonde (G. BURRI, Anal. Nr. 197, 10. 7. 67) ergab die Werte: Pb 71,40% (70,5), As 11,6 (11,3), S 17,8 (18,2), $\Sigma = 100,80\%$ (100%) (in Klammern: theoretisch für $\text{Pb}_9\text{As}_4\text{S}_{15}$)¹. Zur Messung der Intensitäten wurde ein Kristall von ungefähr $0,04 \times 0,04 \times 0,04 \text{ mm}^3$ gebraucht. Die Intensitäten wurden mit einem Supper-Pace Autodiffraktometer mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung gemessen. Es wurden alle äquivalenten Reflexe der nullten bis achten Schichtlinie um die c -Achse und der nullten Schichtlinie um die a -Achse vermessen und nach Korrektur gemittelt. Insgesamt wurden 3006 Reflexe (wovon 498 unabhängige) vermessen. Die Absorptionskorrektur wurde unter der Voraussetzung einer kugelförmigen Gestalt (0,042 mm Durchmesser) angebracht. Der lineare Absorptionskoeffizient für $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung

¹ *Anm. bei der Korrektur:* Nach ROLAND (1968) soll der Gratonit die Tieftemperatur-Modifikation von Jordanit darstellen; er müßte also auch dieselbe chemische Zusammensetzung aufweisen, was noch ungeklärt ist, da die wahre Struktur von Jordanit noch nicht feststeht. BURKART-BAUMANN *et al.* (1968) geben auch eine Gratonit-Analyse.

Tabelle 1. *Koordinaten und Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen in Gratonit*
 (Zählrohrdaten; die Koordinaten sind mit 10^4 , die Temperaturfaktoren mit 10^5 multipliziert)
 [Temperaturfaktor = $\exp(-h^2B_{11} + k^2B_{22} + l^2B_{33} + hk2B_{12} + kl2B_{23} + hl2B_{13})$]

	x	σ_x	y	σ_y	z	σ_z	B_{11}	$\sigma_{B_{11}}$	$2B_{12}$	$\sigma_{2B_{12}}$	$2B_{13}$	$\sigma_{2B_{13}}$	B_{22}	$\sigma_{B_{22}}$	$2B_{23}$	$\sigma_{2B_{23}}$	B_{33}	$\sigma_{B_{33}}$
Pb(1) in 18c	7754	1	7564	1	4	2	190	15	204	18	-41	23	187	15	-34	22	794	56
Pb(2) in 9b	7539	1	2461	1	1581	3	196	15	190	18	-4	23	196	15	4	23	815	56
As(1) in 9b	5225	4	4775	4	1179	7	185	26	199	39	35	65	185	26	-35	65	670	95
As(2) in 3a	0	-	0	-	9431	6	154	23	153	35	0	59	154	23	0	59	650	87
S(1) in 18c	3663	8	876	8	3249	18	76	41	53	71	-11	137	165	46	-244	146	900	240
S(2) in 9b	9145	9	855	9	2826	21	201	54	332	92	-13	174	201	54	13	174	1547	301
S(3) in 9b	6009	7	3991	7	4704	15	147	43	196	71	107	127	147	43	-107	127	398	220
S(4) in 9b	1484	8	8516	8	2300	18	157	51	81	81	136	159	157	51	-136	159	955	258

Neubestimmung der Kristallstruktur von Gratonit

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden von Gratonit (Zählrohrdaten)

h	k	l	$ F_o $	$ F_c $	Phase	h	k	l	$ F_o $	$ F_c $	Phase	h	k	l	$ F_o $	$ F_c $	Phase
3	0	0	37.2	45.5	139.3 ⁰	3	10	1	76.9	76.1	346.4 ⁰	15	0	3	250.8	240.9	251.9 ⁰
6			205.8	218.1	229.2	6			42.7	45.2	278.4	1	1	3	147.6	161.0	185.7
9			122.6	126.8	334.3	9			105.4	106.7	110.8	4			188.7	212.6	329.1
12			174.8	175.6	335.0	1	11	1	135.8	129.3	144.7	7			101.7	101.3	34.9
15			172.8	169.3	221.9	4			88.8	81.0	89.2	10			182.4	198.6	215.9
18			91.1	82.7	221.9	7			96.4	90.0	41.5	13			37.9	38.3	36.0
1	1	0	36.5	62.8	180.0	10			52.3	53.9	338.3	16			47.5	48.5	0.4
4			161.7	176.1	30.3	2	12	1	178.5	181.3	282.9	2	2	3	83.9	86.5	184.2
7			135.9	136.9	266.1	5			93.1	83.0	336.4	5			90.4	98.8	116.0
10			78.0	76.7	273.8	8			58.4	51.0	82.3	8			35.1	31.8	116.1
13			105.6	101.7	29.8	0	13	1	41.0	42.9	18.9	11			97.7	92.4	65.5
16			68.9	70.4	31.6	3			150.2	144.9	299.9	14			33.7	25.6	100.7
2	2	0	105.6	105.0	180.0	6			56.9	53.0	256.8	0	3	3	191.7	193.5	38.6
5			51.6	46.0	151.4	1	14	1	101.7	100.1	89.9	3			206.9	225.5	182.3
8			175.5	184.0	114.0	7			37.6	37.7	130.2	6			78.7	76.3	211.6
11			59.1	58.0	57.0	7			68.6	57.9	316.3	9			62.6	59.1	15.2
14			108.6	99.5	104.7	2	15	1	30.5	29.6	0.0	12			76.5	75.6	63.0
17			72.2	65.9	33.4	5			146.5	136.9	133.8	15			74.7	72.1	215.1
3	3	0	50.8	54.3	180.0	0	16	1	91.7	91.1	33.4	1	4	3	222.1	294.4	9.3
6			59.4	52.7	48.2	3			109.8	105.3	161.9	4			75.3	63.1	41.5
9			180.4	185.1	61.1	1	17	1	78.2	76.0	303.5	7			245.3	253.4	268.3
12			127.7	128.7	225.0	1	0	2	265.0	295.5	341.9	10			112.8	110.0	286.2
15			93.7	86.2	340.3	4			360.8	440.2	47.0	13			113.4	98.9	32.8
4	4	0	435.3	420.2	360.0	7			262.8	306.9	297.3	2	5	3	213.2	228.1	27.8
7			184.9	186.0	205.6	10			207.5	218.5	276.2	5			39.1	30.9	136.5
10			186.1	187.1	243.7	13			143.5	143.0	9.9	8			110.7	117.3	342.7
13			70.6	74.6	358.9	16			91.8	82.0	183.2	11			14.9	14.8	3.9
16			53.1	44.9	317.2	2	1	2	194.9	219.2	186.2	14			88.7	94.6	226.0
5	5	0	159.9	140.6	0.0	5			65.7	65.6	71.0	0	6	3	73.9	77.1	149.1
8			119.0	120.0	42.0	8			97.7	105.3	341.4	3			91.9	104.5	95.1
11			144.4	141.4	298.0	11			105.0	108.5	332.5	6			60.1	22.6	296.5
14			62.0	61.9	232.1	14			57.4	57.2	198.4	9			103.9	101.4	108.8
6	6	0	43.5	50.3	180.0	17			45.0	43.2	46.9	12			46.1	41.1	25.2
9			84.2	80.9	89.4	0	2	2	63.7	55.7	74.2	1	7	3	102.3	102.4	308.4
12			108.1	106.1	92.0	3			77.9	79.8	103.6	4			216.0	220.5	96.0
15			65.0	69.7	8.0	6			66.0	60.4	164.0	7			140.4	139.6	175.7
7	7	0	100.5	101.7	360.0	9			145.2	147.3	101.8	10			71.2	70.1	350.0
10			56.0	53.4	14.6	12			39.3	36.3	160.1	13			21.3	19.2	123.9
13			107.8	100.4	360.0	15			66.2	66.7	32.8	2	8	3	39.6	95.2	301.3
8	8	0	101.2	101.1	360.0	1	3	2	153.8	155.0	284.2	5			159.8	154.1	1.8
11			100.6	92.8	196.7	4			98.4	97.0	16.8	8			56.5	56.9	194.7
9	9	0	81.6	73.4	0.0	7			129.3	133.7	153.8	11			168.5	166.0	257.5
12			17.3	12.3	343.4	10			37.3	34.0	81.3	0	9	3	178.7	188.8	317.2
10	10	0	20.4	16.7	180.0	13			63.2	59.0	74.2	3			108.3	104.0	350.6
2	0	1	138.1	138.8	240.8	16			66.9	63.8	320.8	6			152.6	154.8	42.7
5			375.3	469.3	329.1	2	4	2	155.0	155.5	259.9	9			21.3	3.8	17.0
8			273.9	304.6	26.5	5			278.0	291.6	338.9	1	10	3	147.9	157.6	142.6
11			237.4	253.1	220.3	8			98.3	90.4	52.9	4			67.0	62.3	16.4
14			128.4	128.0	253.6	11			253.4	263.2	245.5	7			56.9	53.8	33.0
17			88.1	73.1	2.7	14			108.4	94.7	295.1	10			19.3	18.2	100.1
0	1	1	29.8	18.8	65.2	0	5	2	244.5	241.5	325.9	2	11	3	121.1	119.6	235.9
3			216.9	240.0	317.4	3			229.6	234.9	345.4	5			36.2	35.9	187.2
6			148.8	151.6	176.0	6			184.0	185.1	201.4	8			150.0	144.6	86.4
9			74.4	73.6	37.9	9			90.7	89.7	71.9	0	12	3	36.8	51.1	71.0
12			84.0	79.3	22.4	12			57.2	52.9	322.0	3			143.7	109.5	226.2
15			147.9	147.2	283.4	15			100.4	97.4	278.5	6			99.5	95.0	331.9
18			17.9	8.6	337.3	1	6	2	192.1	198.5	130.7	1	13	3	41.0	39.1	308.6
1	2	1	101.2	98.1	145.3	4			73.1	71.1	131.5	4			72.2	81.7	308.1
4			206.6	212.8	143.7	7			51.8	53.6	10.0	7			38.8	27.1	306.6
7			50.5	30.4	12.6	10			33.9	34.5	229.7	2	14	3	76.0	41.1	323.4
10			87.5	86.7	139.3	13			113.2	103.3	98.5	5			96.0	95.4	154.4
13			82.6	72.9	53.1	2	7	2	141.4	141.0	220.9	0	15	3	246.4	247.1	104.8
16			84.0	77.1	92.3	5			37.6	29.6	54.7	3			69.2	65.1	149.4
2	3	1	81.0	81.9	147.8	8			66.9	66.7	37.9	1	16	3	31.4	52.0	339.7
5			97.3	92.7	82.1	11			92.4	85.1	84.9	2	0	4	83.7	93.8	172.1
8			44.2	51.2	295.3	0	8	2	257.9	248.4	45.6	5			204.7	214.3	8.1
11			50.8	46.8	97.2	3			198.4	199.7	238.9	8			121.4	133.4	294.9
14			62.7	56.8	95.7	6			175.1	169.4	296.8	11			133.2	133.1	273.3
17			49.1	46.5	123.6	9			106.9	97.5	0.4	14			49.8	50.2	262.3
0	4	1	433.1	535.5	17.2	12			66.8	65.6	157.2	17			35.5	39.0	119.3
3			166.8	174.7	229.1	1	9	2	78.6	76.9	44.0	0	1	4	270.3	281.1	352.8
6			230.5	240.4	265.8	4			141.1	130.9	319.3	3			61.2	62.9	69.7
9			236.9	229.7	339.1	7			113.8	111.6	314.6	6			206.5	228.2	227.3
12			55.0	55.8	71.4	10			97.8	95.9	224.0	9			41.3	31.4	251.0
15			105.7	132.8	219.9	2	10	2	99.2	100.9	292.8	12			122.7	120.3	13.2
1	5	1	73.8	62.5	52.3	5			160.8	161.6	123.3	15			48.2	40.5	162.6
4			132.9	131.7	56.2	8			18.1	18.9	142.1	1	2	4	153.7	165.3	182.6
7			199.8	205.1	395.7	11			57.7	57.2	334.5	4			131.4	130.9	116.8
10			99.3	101.5	215.8	0	11	2	104.6	109.9	109.8	7			56.9	84.0	136.0
13			41.4	45.9	80.3	3			134.9	131.7	113.7	10			26.3	22.8	15.8
2	6	1	142.8	145.7	245.4	6			77.3	79.0	332.2	13			70.9	68.5	129.0
5			68.4	73.7	126.5	9			65.8	53.4	102.0	2	3	4	153.9	164.8	251.2
8			121.6	119.1	126.1	1	12	2	145.3	144.9	342.4	5			173.9	176.5	7.7
11			103.1	102.4	0.4	4			117.3	106.1	89.0	8			125.0	128.0	102.2
14			45.6	38.1	69.3	7			156.5	152.2	231.7	11			124.1	122.6	214.5
0	7	1	55.8	51.2	70.1	2	13	2	84.9	80.8	241.9	14			72.3	66.5	28.5
3			110.3	105.9	100.6	5			36.9	35.2	338.4	0	4	4	133.5	144.1	304.6
6			43.7	35.6	51.2	8			45.9	43.5	271.7	3			149.7	132.2	326.3
9</																	

Tabelle 2. (Fortsetzung)

h	k	l	$ F_o $	$ F_c $	Phase	h	k	l	$ F_o $	$ F_c $	Phase	h	k	l	$ F_o $	$ F_c $	Phase
0	7	4	128,8	132,4	108,5 ⁰	0	8	5	187,7	191,1	328,0 ⁰	2	0	7	121,7	129,6	262,0 ⁰
3			165,8	160,0	184,0	3			29,1	22,6	36,0	5			111,2	114,4	324,8
6			75,0	76,1	313,3	6			69,0	65,9	232,4	8			183,2	181,7	16,8
9			164,1	97,8	69,2	9			31,3	34,8	358,4	11			143,6	138,3	292,4
12			99,8	100,4	118,5	1	9	5	46,2	49,5	266,1	0	1	7	39,7	36,1	106,6
1	8	4	88,0	84,2	2,5	4			141,5	140,8	339,9	3			76,0	79,2	294,5
4			41,7	46,4	292,4	7			124,2	118,6	229,9	6			59,0	55,6	184,7
7			126,4	123,1	287,5	2	10	5	41,9	38,8	131,7	9			34,1	31,5	331,2
10			31,8	42,5	279,8	5			68,5	72,8	147,5	12			37,3	32,4	61,0
2	9	4	292,2	293,5	257,3	8			96,0	88,9	76,3	1	2	7	88,3	88,3	149,2
5			53,1	49,7	208,9	0	11	5	209,9	213,3	151,4	4			87,9	90,6	135,3
8			118,1	111,8	342,9	3			82,1	75,3	229,6	7			78,7	62,0	130,8
0	10	4	133,9	135,7	70,9	6			75,4	71,8	343,7	10			33,6	38,6	135,4
3			26,3	22,9	287,0	1	12	5	47,4	48,6	292,5	2	3	7	17,7	13,3	183,6
6			16,8	4,1	214,1	4			25,3	23,6	359,0	5			35,2	32,8	91,4
9			81,1	78,0	159,4	2	13	5	96,6	90,9	278,8	8			33,2	34,3	236,8
1	11	4	66,0	65,8	14,3	0	14	5	110,7	111,4	83,7	0	4	7	264,4	261,4	5,3
4			177,0	185,9	116,3	3			61,7	59,8	392,6	3			97,8	104,3	191,7
7			65,0	38,6	208,0	1	15	5	60,9	58,0	67,9	6			151,8	139,4	232,4
2	12	4	41,5	37,0	293,2	0	0	6	331,3	386,1	341,1	9			71,9	67,8	344,9
5			31,6	34,4	330,0	3			67,9	68,2	192,2	1	5	7	20,2	8,7	118,9
0	13	4	173,1	144,1	332,2	0			173,1	137,8	216,9	4			89,2	75,8	46,3
3			39,3	38,7	246,7	9			69,8	64,8	348,5	7			139,3	133,8	278,4
6			198,0	193,2	238,2	12			133,3	129,6	336,3	2	6	7	107,9	99,3	298,0
1	14	4	86,2	78,0	172,0	1	1	6	41,8	49,3	212,0	5			104,3	93,9	141,7
4			60,0	59,7	54,2	4			127,9	135,9	46,9	8			83,4	81,0	123,4
2	15	4	61,2	56,4	302,1	7			96,2	101,8	245,9	0	7	7	16,7	8,4	162,7
0	16	4	71,4	69,3	146,3	10			88,5	78,5	236,6	3			33,9	29,5	135,7
1	0	5	50,7	41,9	59,8	13			25,0	22,1	49,0	6			33,1	21,2	39,9
4			273,0	306,0	325,8	2	2	6	137,5	139,5	187,7	1	8	7	106,7	103,8	309,6
7			56,8	45,4	355,1	5			72,3	75,4	166,0	4			125,0	112,4	32,9
10			131,5	125,8	234,2	8			96,3	97,1	108,0	2	9	7	49,1	41,1	215,4
13			31,1	30,9	46,4	11			27,4	27,7	92,7	3			57,4	56,3	235,5
16			102,9	95,1	282,5	0	3	6	79,2	76,2	291,8	0	10	7	129,8	123,3	132,1
2	1	5	121,4	129,8	233,2	3			80,7	75,6	206,6	3			29,1	29,9	341,5
5			88,7	90,2	230,7	6			33,1	36,8	343,1	1	11	7	63,5	62,8	146,1
8			138,3	146,7	21,1	9			102,7	97,7	81,2	1	0	8	98,5	91,1	349,8
11			129,4	118,6	194,4	12			97,7	99,1	293,7	8			178,4	177,8	28,9
14			100,3	98,6	265,9	1	4	6	85,7	83,8	306,0	7			171,2	158,7	232,8
0	2	5	98,1	112,3	169,0	4			217,0	229,5	344,2	10			95,5	90,9	266,5
3			42,9	45,7	160,6	7			99,0	100,1	190,5	2	1	8	79,8	86,5	181,9
6			78,2	73,1	144,1	10			110,3	108,1	246,9	5			24,5	23,8	135,8
9			129,8	110,6	117,6	13			71,4	64,2	237,6	8			17,1	16,2	16,9
12			68,3	69,3	73,0	2	5	6	59,5	54,9	282,3	0	2	8	62,2	59,7	204,8
1	3	5	134,1	145,2	32,1	5			99,5	98,1	45,1	3			34,9	39,5	158,8
4			122,0	120,6	149,9	11			123,7	120,0	231,2	6			73,7	43,8	164,0
7			138,6	141,7	241,7	0	6	6	132,5	139,8	141,0	1	3	8	60,1	55,4	229,9
10			41,4	36,5	348,0	3			42,8	42,3	332,8	4			81,3	67,7	44,7
13			74,5	70,1	339,0	6			39,6	37,7	185,8	7			59,7	54,7	168,4
2	4	5	166,7	168,5	208,3	9			39,6	40,3	119,8	2	4	8	122,4	103,1	244,6
5			72,8	71,6	1,6	1	7	6	101,1	94,8	104,4	5			108,7	96,3	331,4
8			175,2	175,6	314,8	4			84,2	83,3	131,0	0	3	8	56,5	50,7	358,5
11			89,1	82,4	269,4	7			78,7	86,7	236,9	3			109,3	99,1	333,3
0	5	5	243,3	259,0	9,3	2	8	6	111,6	112,0	204,6	1	6	8	94,6	85,1	139,7
3			43,6	43,0	235,8	5			82,0	75,4	313,0	4			82,2	71,3	150,4
6			130,6	123,3	254,3	8			54,4	54,3	337,4	2	7	8	42,6	37,8	137,1
9			28,6	25,2	234,6	0	9	6	128,0	131,2	21,5	0	8	8	108,0	94,6	36,6
12			99,8	76,9	231,5	3			118,2	123,6	268,4	1	0	8	28,1	27,5	355,2
1	6	5	114,7	111,1	170,8	6			74,1	66,4	283,2	0	0	9	142,1	126,3	24,9
4			124,7	133,0	92,3	1	10	6	51,7	49,2	157,7	3			86,1	83,1	279,7
7			19,7	18,7	357,2	4			136,0	134,4	109,3	6			45,2	37,2	280,8
10			20,7	15,8	169,8	2	11	6	66,1	56,1	311,9	1	1	9	81,4	78,3	169,0
2	7	5	114,9	111,2	279,0	5			110,8	108,0	118,7	4			33,7	36,1	330,8
5			84,0	80,6	33,6	0	12	6	67,0	64,5	2,5	0	3	9	68,7	61,3	31,9
8			164,4	159,1	146,2	3			69,1	68,0	118,3	1	4	9	43,4	78,1	358,8
11			88,9	80,8	284,5	1	13	6	66,3	63,1	282,4	0	6	9	44,2	41,3	147,0

ist 1176,5. Die Korrekturfaktoren liegen im Bereich von 23,5 für $\theta = 0^\circ$ bis 6,77 für $\theta = 90^\circ$. Die Intensitäten wurden auch bezüglich der Lorentz- und Polarisations-Faktoren korrigiert. Diese Berechnungen und alle weiteren rechnerischen Arbeiten wurden auf der Rechenanlage IBM 1620 der Universität Bern durchgeführt.

III. Strukturbestimmung und Verfeinerung

Es wurde eine dreidimensionale Fouriersynthese berechnet, wobei die Phasenwerte aus den von RÖSCH angegebenen Pb- und As-Lagen ermittelt wurden. Aus der Fouriersynthese konnten alle S-Lagen bestimmt werden. Mit den angenommenen Pb-, As- und den neu gefundenen S-Lagen und mit dem allgemeinen Temperaturfaktor 1,28,

erhalten mit Hilfe einer Wilson-Statistik, wurden Strukturamplituden berechnet und ein R -Wert von 13,6% erhalten.

Aus stereochemischen Gründen wurde dann eine Schwefel- mit einer der beiden Arsenpositionen vertauscht, was eine Verminderung des R -Wertes von 13,6 auf 10,3% zur Folge hatte. Der R -Wert von 10,3% konnte mit der Methode der kleinsten Quadrate sukzessive auf 6,1% gesenkt werden. Das benutzte Programm für die Rechenmaschine IBM 1620 enthält zwei Teile. Der erste ist „The structure factor program and the least-squares sum maker“ von D. VAN DER HELM, Philadelphia und der zweite „The least-squares sum processor“ von P. ENGEL, Bern. Von einem R -Wert von 7,3% an wurden anisotrope Temperaturfaktoren eingesetzt. In die Berechnung wurden alle 498 beobachtbaren Reflexe einbezogen.

Nach dem sechsten Verfeinerungszyklus wurden die Parameteränderungen kleiner als der mittlere Fehler und die Verfeinerung wurde beendet. Als Atomformfaktoren wurden die Werte für neutrale Pb-Atome von THOMAS, UMEDA und KING, für neutrale As-Atome von FREEMAN und WATSON und für neutrale S-Atome von DAWSON aus den International tables for x-ray crystallography, Band III, gebraucht. Die Atomparameter und Temperaturfaktoren mit ihren Standardabweichungen sind in der Tab. 1 zusammengefaßt. Tab. 2 gibt die $|F_o|$ - und $|F_c|$ -Werte, die mit diesen Parametern berechnet wurden.

IV. Beschreibung und Diskussion der Struktur

Die Atomabstände und Winkel sind in den Tab. 3 und 4 zusammengefaßt. Die Struktur von Gratonit, auf (0001) projiziert, ist in Fig. 1 dargestellt; Fig. 2 gibt eine perspektivische Darstellung des Zellteiles ($a_1, -a_3, \frac{1}{2}c$).

Pb(1), in allgemeiner Lage, ist in deformiert fünfseitig-bipyramidaler Weise von sieben S-Atomen umgeben (Fig. 3a). Pb(2), der Eigensymmetrie C_s-m , weist eine unregelmäßige (5+2)-er Koordination mit Abständen 2,776 Å bis 3,436 Å auf (Fig. 3b). Pb(2) ist etwas unterhalb der Basis einer vierseitigen S-Pyramide, gebildet von fünf S-Atomen [2 S(1) und 2 S(2) = Basis, S(4) = Spitze], gelegen. Auf der der Spitze S(4) entgegengesetzten Seite der Basis, wo das Atom Pb(2) liegt, sind noch zwei weitere S(3)-Atome vorhanden. Der mittlere Abstand Pb(2)—S ist ein wenig größer als derjenige für Pb(1)—S; ebenso der Temperaturfaktor. Eine ähnliche 7-Koordination haben die Pb-Atome in Rathit-I (MARUMO und NOWACKI, 1965), Hutchinsonit

Tabelle 3. Atomabstände im Gratonit ($\bar{\sigma} = 0,035$)

	Zählrohrdaten	photometr. Daten		Zählrohrdaten	photometr. Daten
	Pb(1)			Pb(2)	
S(4) ₂ ''	2,786 ± 0,014 Å	2,772 ± 0,058 Å	S(4) ₁ ''	2,776 ± 0,015 Å	2,833 ± 0,052 Å
S(3) ₂ '	2,943 ± 0,012	3,019 ± 0,025	S(1) ₂	2,885 ± 0,013	2,895 ± 0,032
S(1) ₁ '	2,983 ± 0,014	3,018 ± 0,032	S(1) ₆	2,885 ± 0,016	2,895 ± 0,032
S(2) ₂	3,071 ± 0,015	3,038 ± 0,030	S(2) ₃ ''	3,117 ± 0,017	3,141 ± 0,034
S(1) ₂ ''	3,129 ± 0,013	3,076 ± 0,034	S(2) ₂ ''	3,117 ± 0,015	3,141 ± 0,034
S(4) ₃	3,144 ± 0,015	3,128 ± 0,055	S(3) ₂	3,436 ± 0,012	3,388 ± 0,029
S(1) ₃	3,162 ± 0,015	3,117 ± 0,034	S(3) ₃	3,436 ± 0,013	3,388 ± 0,029
	As(1)			As(2)	
S(2) ₁ ''	2,234 ± 0,018	2,190 ± 0,037	S(3) ₃ '	2,297 ± 0,011	2,248 ± 0,026
S(1) ₂ ''	2,299 ± 0,017	2,337 ± 0,041	S(3) ₂ '	2,297 ± 0,013	2,248 ± 0,026
S(1) ₆ ''	2,299 ± 0,014	2,337 ± 0,041	S(3) ₁ '	2,297 ± 0,013	2,248 ± 0,026
	S(1)			S(2)	
As(1) ₃ '	2,299 ± 0,014	2,337 ± 0,041	As(1) ₁ '	2,234 ± 0,018	2,190 ± 0,037
Pb(2) ₃	2,885 ± 0,013	2,895 ± 0,032	Pb(1) ₃	3,071 ± 0,015	3,038 ± 0,038
Pb(1) ₁ ''	2,983 ± 0,014	3,018 ± 0,032	Pb(1) ₅	3,071 ± 0,015	3,038 ± 0,038
Pb(1) ₃ '	3,129 ± 0,013	3,076 ± 0,034	Pb(2) ₂ '	3,117 ± 0,017	3,141 ± 0,034
Pb(1) ₂	3,162 ± 0,015	3,117 ± 0,034	Pb(2) ₃ '	3,117 ± 0,015	3,141 ± 0,034
	S(3)			S(4)	
As(2)''	2,297 ± 0,011	2,248 ± 0,026	Pb(2) ₁ '	2,776 ± 0,015	2,833 ± 0,052
Pb(1) ₃ ''	2,943 ± 0,012	3,019 ± 0,025	Pb(1) ₃ '	2,786 ± 0,014	2,772 ± 0,058
Pb(1) ₅ ''	2,943 ± 0,012	3,019 ± 0,025	Pb(1) ₅ '	2,786 ± 0,014	2,772 ± 0,058
Pb(2) ₂	3,436 ± 0,012	3,388 ± 0,029	Pb(1) ₆	3,144 ± 0,015	3,128 ± 0,055
Pb(2) ₃	3,436 ± 0,013	3,388 ± 0,029	Pb(1) ₂	3,144 ± 0,015	3,128 ± 0,055

Tabelle 4. Bindungswinkel im Gratonit aus Zählrohrdaten ($\pm 0,4^\circ$) und aus photometrischen Daten ($\pm 0,9^\circ$)

	Zählrohr	Photometer		Zählrohr	Photometer
Pb(1)-Polyeder			Pb(2)-Polyeder		
S(2) ₂ -Pb(1)-S(1) ₃	67,5°	68,5°	S(3) ₂ -Pb(2)-S(3) ₃	61,3°	60,4°
S(1) ₂ ''-Pb(1)-S(1) ₃	67,8°	67,9°	S(1) ₂ -Pb(2)-S(1) ₆	72,1°	74,0°
S(1) ₁ '-Pb(1)-S(1) ₂ ''	70,1°	69,1°	S(1) ₂ -Pb(2)-S(3) ₃	72,9°	74,4°
S(4) ₂ ''-Pb(1)-S(1) ₃	77,9°	79,4°	S(1) ₆ -Pb(2)-S(3) ₂	72,9°	74,0°
S(3) ₂ '-Pb(1)-S(2) ₂	78,0°	78,0°	S(2) ₃ ''-Pb(2)-S(3) ₃	77,6°	77,5°
S(3) ₂ '-Pb(1)-S(1) ₁ '	79,3°	78,7°	S(2) ₂ ''-Pb(2)-S(3) ₂	77,6°	77,5°
S(2) ₂ -Pb(1)-S(4) ₃	79,9°	81,7°	S(4) ₁ ''-Pb(2)-S(1) ₂	82,9°	82,4°
S(4) ₃ -Pb(1)-S(1) ₃	81,3°	81,7°	S(4) ₁ ''-Pb(2)-S(1) ₆	82,9°	82,4°
S(4) ₂ ''-Pb(1)-S(3) ₂ '	81,4°	80,6°	S(4) ₁ ''-Pb(2)-S(2) ₃ ''	85,0°	84,7°
S(1) ₂ ''-Pb(1)-S(4) ₃	82,3°	81,9°	S(4) ₁ ''-Pb(2)-S(2) ₂ ''	85,0°	84,7°
S(4) ₂ ''-Pb(1)-S(1) ₂ ''	87,7°	88,5°	S(2) ₃ ''-Pb(2)-S(2) ₂ ''	93,9°	94,5°
S(4) ₂ ''-Pb(1)-S(1) ₁ '	91,4°	89,2°	S(1) ₂ -Pb(2)-S(2) ₃ ''	95,8°	94,2°
S(4) ₂ ''-Pb(1)-S(2) ₂	94,1°	93,9°	S(1) ₆ -Pb(2)-S(2) ₂ ''	95,8°	94,2°
S(1) ₁ '-Pb(1)-S(4) ₃	102,4°	102,6°			
S(3) ₂ '-Pb(1)-S(4) ₃	116,4°	116,3°			
As(1)-Pyramide			As(2)-Pyramide		
S(1) ₂ ''-As(1)-S(1) ₆ ''	95,1°	96,9°	S(3) ₃ '-As(2)-S(3) ₂ '	99,4°	98,5°
S(2) ₁ ''-As(1)-S(1) ₆ ''	99,7°	99,8°	S(3) ₃ '-As(2)-S(3) ₁ '	99,4°	98,5°
S(2) ₁ ''-As(1)-S(1) ₂ ''	99,7°	99,8°	S(3) ₂ '-As(2)-S(3) ₁ '	99,4°	98,5°
S(1)-Polyeder			S(2)-Polyeder		
Pb(1) ₃ '-S(1)-Pb(1) ₂	80,0°	81,3°	Pb(1) ₃ -S(2)-Pb(1) ₅	72,9°	74,1°
Pb(1) ₁ ''-S(1)-Pb(1) ₃ '	82,8°	82,9°	As(1) ₁ '-S(2)-Pb(2) ₂ '	91,5°	91,8°
As(1) ₃ '-S(1)-Pb(1) ₁ ''	88,7°	88,0°	As(1) ₁ '-S(2)-Pb(2) ₃ '	91,5°	91,8°
As(1) ₃ '-S(1)-Pb(1) ₂	93,6°	92,3°	Pb(1) ₃ -S(2)-Pb(2) ₂ '	94,7°	94,5°
Pb(2) ₃ -S(1)-Pb(1) ₂	93,6°	94,1°	Pb(1) ₅ -S(2)-Pb(2) ₃ '	94,7°	94,5°
As(1) ₃ '-S(1)-Pb(2) ₃	96,3°	94,2°	Pb(2) ₂ '-S(2)-Pb(2) ₃ '	96,4°	95,6°
Pb(2) ₃ -S(1)-Pb(1) ₁ ''	105,5°	104,9°	As(1) ₁ '-S(2)-Pb(1) ₃	97,4°	97,5°
As(1) ₃ '-S(1)-Pb(1) ₃ '	124,8°	124,8°	As(1) ₁ '-S(2)-Pb(1) ₅	97,4°	97,5°
S(3)-Polyeder			S(4)-Polyeder		
Pb(1) ₃ ''-S(3)-Pb(1) ₅ ''	76,7°	74,7°	Pb(1) ₃ '-S(4)-Pb(1) ₅ '	81,9°	82,7°
Pb(2) ₂ -S(3)-Pb(2) ₃	85,1°	86,7°	Pb(1) ₃ '-S(4)-Pb(1) ₂	85,7°	86,1°
Pb(1) ₃ ''-S(3)-Pb(2) ₂	93,8°	93,8°	Pb(1) ₅ '-S(4)-Pb(1) ₆	85,7°	86,1°
Pb(1) ₅ ''-S(3)-Pb(2) ₃	93,8°	93,8°	Pb(1) ₆ -S(4)-Pb(1) ₂	95,8°	96,4°
As(2)''-S(3)-Pb(2) ₂	99,3°	100,3°	Pb(2) ₁ '-S(4)-Pb(1) ₆	100,4°	99,1°
As(2)''-S(3)-Pb(2) ₃	99,3°	100,3°	Pb(2) ₁ '-S(4)-Pb(1) ₂	100,4°	99,1°
As(2)''-S(3)-Pb(1) ₃ ''	105,6°	105,0°	Pb(2) ₁ '-S(4)-Pb(1) ₃ '	105,0°	103,6°
As(2)''-S(3)-Pb(1) ₅ ''	105,6°	105,0°	Pb(2) ₁ '-S(4)-Pb(1) ₅ '	105,0°	103,6°

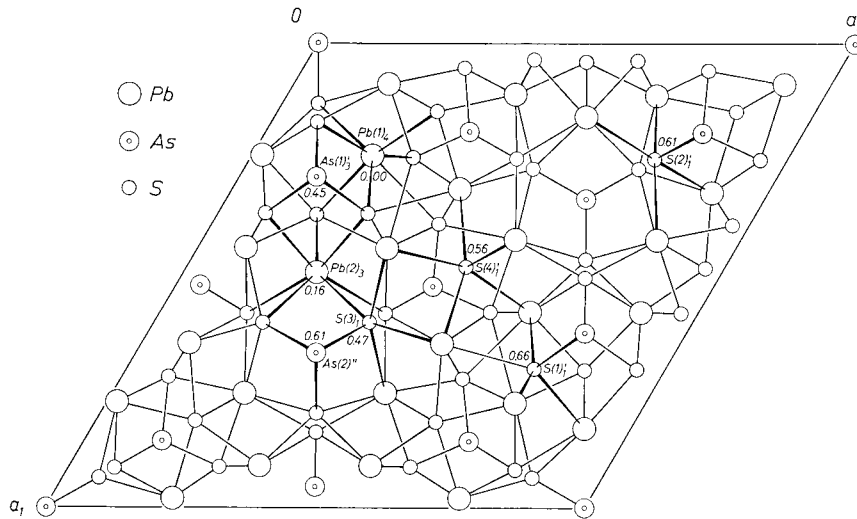


Fig. 1. Projektion der Gratonitstruktur auf (0001). (Die Koordinationen der Atome am Rande der Zelle sind unvollständig, diejenigen im Innern vollständig gezeichnet; die angeschriebenen Zahlen sind die z-Koordinaten)

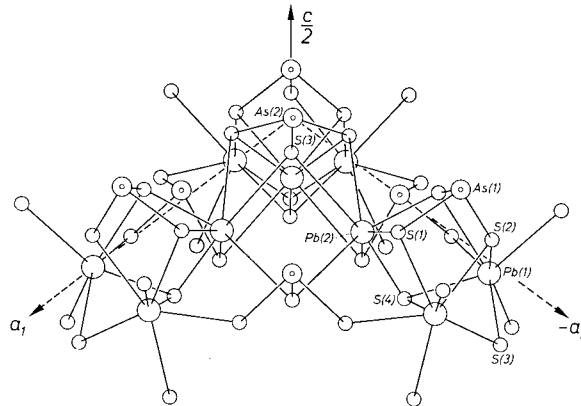


Fig. 2. Perspektivische Darstellung des Zellteiles ($a_1, -a_3, \frac{1}{2}c$) der Gratonitstruktur

(TAKÉUCHI, GHOSE und NOWACKI, 1965), Jamesonit (NIIZEKI und BUERGER, 1957) und Meneghinit (EULER und HELLNER, 1960).

As (1) und As (2) (auf der Trigyre gelegen) weisen die übliche trigonal-pyramidale Koordination auf (Fig. 3c, d). Die AsS_3 -Pyramiden sind voneinander getrennt, wie es bei einem Verhältnis S:As = $15:4 = 3,75 > 3$ sein muß. Der mittlere (As-S)-Abstand 2,287 Å ist

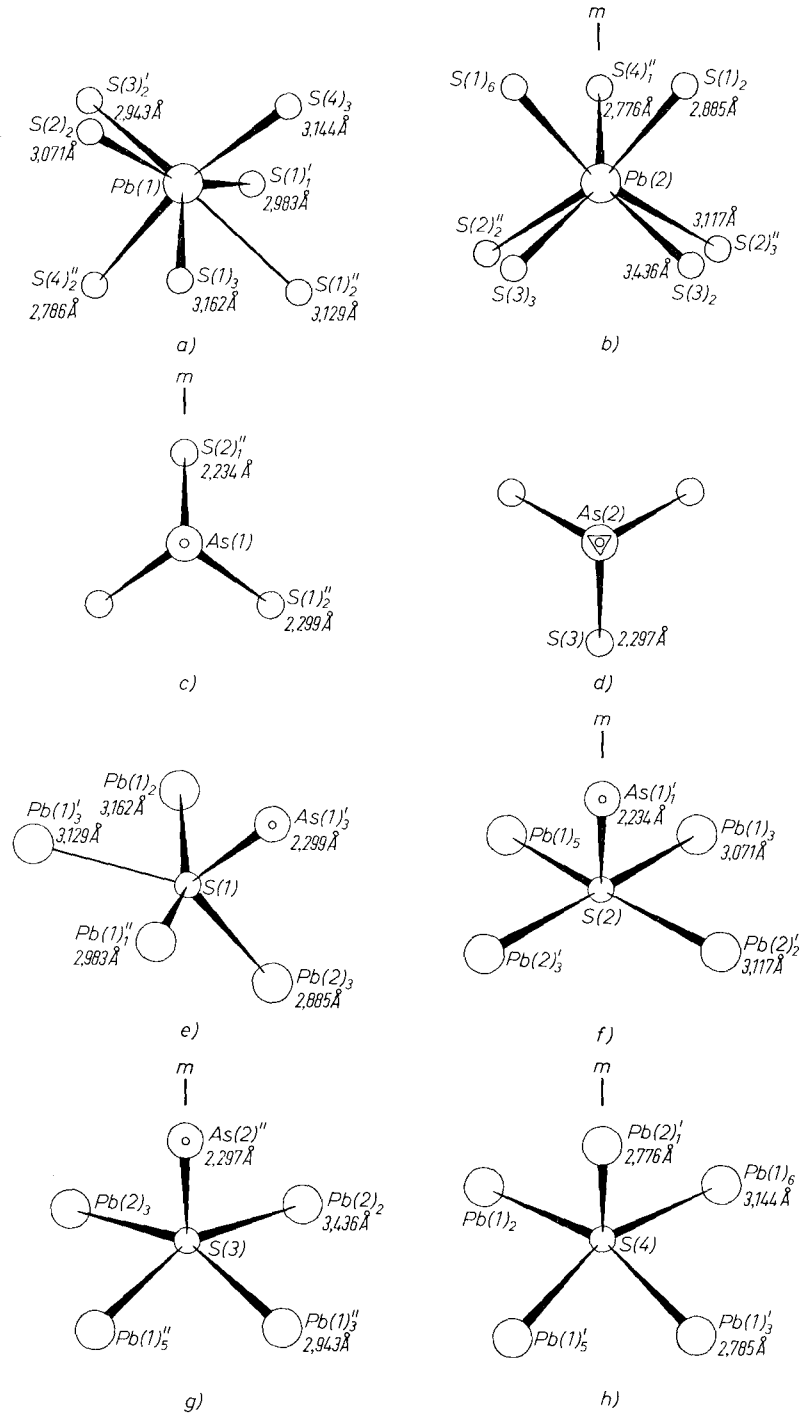


Fig. 3a–h. Koordination der Pb-, As- und S-Atome in der Gratonitstruktur

in Übereinstimmung mit demjenigen bei kovalenter Bindung [nach PAULING (1964) $1,21 + 1,04 = 2,25 \text{ \AA}$].

Auch die (Pb—S)- und (As—S)-Abstände sind in guter Übereinstimmung mit denen in Hutchinsonit, Rathit-I, Dufrenoyisit, Hatchit (MARUMO und NOWACKI, 1967), Marrit (WUENSCH und NOWACKI, 1967) und Wallisit (TAKÉUCHI, OHMASA und NOWACKI, 1968).

Die Koordinationspolyeder um die vier S-Atome sind in Fig. 3e—h dargestellt. Die S(1, 2, 3)-Atome besitzen als Koordinationspolyeder eine vierseitige Pyramide mit Pb in den vier Basisecken und As, bei S(4) mit einem fünften Pb-Atom, in der Spitze. Die S(4)-Atome gehören also nicht zu AsS_3 -Pyramiden, wie es entsprechend dem Verhältnis $\text{S}:\text{As} = 15:4 = 3,75 > 3$ sein muß. Der Gratonit gehört zur Gruppe I der Sulfosalze mit $\varphi = \text{S}:(\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}) > 3$, entsprechend der Klassifikation von HOFMANN (1935) und NOWACKI (1968). Für $\varphi > 3$ sind entweder isolierte (As,Sb,Bi) S_4 -Tetraeder oder isolierte (As,Sb,Bi) S_3 -Pyramiden mit zusätzlichen S im Gitter vorhanden.

Tabelle 5
(S—S)-Abstände in Pb-Polyedern und As-Pyramiden des Gratonits ($\pm 0,020 \text{ \AA}$)

	Zähl- rohr	Photo- meter		Zähl- rohr-	Photo- meter
Pb(1)-Polyeder			Pb(2)-Polyeder		
S(1) ₃ —S(2) ₂	3,465 Å	3,464 Å	S(1) ₂ —S(1) ₆	3,394 Å	3,498 Å
S(1) ₂ ''—S(1) ₃	3,510	3,457	S(3) ₂ —S(3) ₃	3,504	3,408
S(1) ₁ '—S(1) ₂ ''	3,512	3,458	S(1) ₆ —S(4) ₁ ''	3,750	3,772
S(3) ₂ '—S(4) ₂ ''	3,738	3,750	S(1) ₂ —S(4) ₁ ''	3,750	3,772
S(1) ₃ —S(4) ₂ ''	3,750	3,773	S(1) ₂ —S(3) ₃	3,783	3,799
S(1) ₁ '—S(3) ₂ '	3,783	3,799	S(1) ₆ —S(3) ₂	3,783	3,799
S(2) ₂ —S(3) ₂ '	3,788	3,840	S(2) ₂ ''—S(4) ₁ ''	3,989	4,032
S(2) ₂ —S(4) ₃	3,989	4,032	S(2) ₃ ''—S(4) ₁ ''	3,989	4,032
S(1) ₃ —S(4) ₃	4,107	4,085	S(2) ₃ ''—S(3) ₃	4,113	4,091
S(1) ₂ ''—S(4) ₂ ''	4,107	4,085	S(2) ₂ ''—S(3) ₂	4,113	4,091
S(1) ₂ ''—S(4) ₃	4,129	4,066	S(1) ₂ —S(2) ₃ ''	4,455	4,423
S(1) ₁ '—S(4) ₂ ''	4,131	4,067	S(1) ₆ —S(2) ₂ ''	4,455	4,423
S(2) ₂ —S(4) ₂ ''	4,293	4,250	S(2) ₂ ''—S(2) ₃ ''	4,555	4,614
S(1) ₁ '—S(4) ₃	4,776	4,795			
S(3) ₂ '—S(4) ₃	5,173	5,220			
As(1)-Pyramide			As(2)-Pyramide		
S(1) ₆ ''—S(1) ₂ ''	3,394	3,498	S(3) ₃ '—S(3) ₂ '	3,504	3,408
S(2) ₁ ''—S(1) ₂ ''	3,465	3,464	S(3) ₃ '—S(3) ₁ '	3,504	3,408
S(2) ₁ ''—S(1) ₆ ''	3,465	3,464	S(3) ₂ '—S(3) ₁ '	3,504	3,408

Tabelle 6. *Metall—Metall-Abstände im Gratonit*

	Summe der Metall-Radien	Beobachteter Abstand		
			Zählrohrdaten	photometrische Daten
Pb—Pb	3,408 Å	Pb(1) ₁ —Pb(1) ₆	3,651 ± 0,003 Å	3,662 ± 0,007 Å
		Pb(1) ₁ —Pb(1) ₃ ''	4,043	4,035
		Pb(1) ₁ —Pb(1) ₂ '	4,043	4,035
		Pb(2) ₁ —Pb(1) ₅	4,412	4,404 ± 0,009
		Pb(2) ₁ —Pb(1) ₃	4,412	4,404
		Pb(2) ₁ —Pb(1) ₂ ''	4,553	4,539
		Pb(2) ₁ —Pb(1) ₆ ''	4,553	4,539
		Pb—As	3,180	Pb(1) ₁ —As(1) ₃ ''
Pb(2) ₁ —As(1) ₁ '	3,881			3,851
Pb(2) ₁ —As(1) ₂	3,881			3,885
Pb(2) ₁ —As(1) ₃	3,881			3,885
Pb(1) ₁ —As(1) ₂ '	4,024			3,969
Pb(1) ₁ —As(2)	4,191 ± 0,003			4,205 ± 0,003
Pb(2) ₁ —As(2)''	4,430 ± 0,004			4,389 ± 0,004

Die (S—S)-Abstände in den Pb- und As-Polyedern sind in Tab. 5 zusammengestellt. Diese Abstände sind vergleichbar mit dem van der Waalsschen Bindungsabstand 3,70 Å nach PAULING (1964) (oder größer).

(Metall-Metall)-Abstände sind in Tab. 6 zusammengefaßt. Der [Pb(1)₁—Pb(1)₆]-Abstand ist ungefähr gleich der Summe der Metall-Radien. Andere Abstände sind größer als die Summe der Metall-Radien. Diese (Metall-Metall)-Bindungen tragen auch zur Bindung im Kristall bei. Die (As—As)-Abstände sind größer als 6 Å.

Das Koordinationspolyeder um Pb(1) hat mit drei benachbarten Koordinationspolyedern [auch um Pb(1)-Atome] je eine gemeinsame *Fläche* (drei gemeinsame S-Atome), mit drei benachbarten Koordinationspolyedern um Pb(2) je eine gemeinsame *Kante* (zwei gemeinsame S-Atome) und mit weiteren fünf Koordinationspolyedern um Pb(1) und drei weiteren um Pb(2) je eine gemeinsame *Ecke*. Das Koordinationspolyeder um Pb(2) hat mit acht benachbarten Koordinationspolyedern [um Pb(1)] je eine gemeinsame *Kante* und mit sechs weiteren Koordinationspolyedern [auch um Pb(1)-Atome] je eine gemeinsame *Ecke*.

Jede As(1)S₃-Pyramide hat eine gemeinsame (S—S)-Kante mit dem Koordinationspolyeder um Pb(2) und zwei andere mit den zwei Koordinationspolyedern um Pb(1). Jede As(2)S₃-Pyramide hat drei

Tabelle 7. Achsenlängen und Richtungscosinus der Vibrationsellipsoide im Gratonit (Zählrohrdaten)

	B_{isotrop}	Achse	$\sqrt{u_r^2}$	$\cos \alpha_1$	$\cos \alpha_2$	$\cos \alpha_3$
Pb(1)	1,80 Å ²	1	0,150	0,753	0,391	0,529
		2	0,144	-0,442	0,896	-0,033
		3	0,159	-0,487	-0,209	0,848
Pb(2)	1,90	1	0,153	0,866	0,500	0,000
		2	0,155	-0,486	0,842	-0,232
		3	0,159	-0,116	0,201	0,973
As(1)	1,70	1	0,151	0,867	0,498	0,002
		2	0,151	-0,341	0,597	-0,726
		3	0,137	-0,363	0,629	0,689
As(2)	1,50	1	0,136	0,866	0,500	0,000
		2	0,136	-0,498	0,863	-0,080
		3	0,142	-0,040	0,070	0,997
S(1)	1,63	1	0,094	0,988	0,136	0,078
		2	0,135	-0,154	0,746	0,648
		3	0,187	0,030	-0,652	0,758
S(2)	2,25	1	0,171	0,866	0,500	0,000
		2	0,092	-0,500	0,866	-0,020
		3	0,219	-0,010	0,017	1,000
S(3)	1,45	1	0,140	0,866	0,500	0,000
		2	0,136	-0,346	0,599	-0,723
		3	0,074	-0,361	0,626	0,691
S(4)	1,92	1	0,126	0,866	0,500	0,000
		2	0,143	-0,370	0,640	0,674
		3	0,192	0,337	-0,583	0,739

Die Achsen 1, 2, 3 stehen orthogonal zueinander. Achse 1 liegt in der Ebene a_1, a_2 ; Achse 2 fällt mit der a_2 -Achse und Achse 3 mit der c -Achse zusammen.

gemeinsame Kanten mit den drei benachbarten Koordinationspolyedern um die Pb(2). Der Gratonit weist unter allen Pb-As-S-Verbindungen den höchsten Pb-Gehalt auf; er steht also dem PbS am nächsten. In der Tat lassen sich in der Gratonitstruktur unendliche eindimensionale Säulen von aneinandergereihten, deformierten Würfeln erkennen. Drei Kanten jeder dieser Säulen werden

Tabelle 8. *Koordinaten und Temperaturfaktoren für den Gratonit mit Standardabweichungen* (photometrische Daten)
 (die Koordinaten sind mit 10^4 , die Temperaturfaktoren mit 10^5 multipliziert)

	x	σ_x	y	σ_y	z	σ_z	B_{11}	$\sigma_{B_{11}}$	$2B_{12}$	$\sigma_{2B_{12}}$	$2B_{13}$	$\sigma_{2B_{13}}$	B_{22}	$\sigma_{B_{22}}$	$2B_{23}$	$\sigma_{2B_{23}}$	B_{33}	$\sigma_{B_{33}}$
Pb(1) in 18c	7750	3	7562	3	19	7	263	26	294	35	-32	56	282	26	-34	56	1033	108
Pb(2) in 9b	7540	3	2460	3	1574	6	235	26	228	33	-24	53	235	26	23	53	924	105
As(1) in 9b	5225	9	4775	9	1112	20	288	55	325	90	37	173	288	55	-38	173	1085	235
As(2) in 3a	0	—	0	—	9354	25	449	70	449	116	0	222	449	70	0	222	1037	273
S(1) in 18c	3666	20	848	20	3194	40	347	120	464	210	22	382	295	117	196	369	772	451
S(2) in 9b	9134	18	866	18	2796	40	230	115	181	188	-290	354	230	115	291	354	842	476
S(3) in 9b	6027	14	3973	14	4626	38	26	78	-24	127	-207	293	26	78	208	293	1655	475
S(4) in 9b	1499	30	8501	30	2246	61	463	191	474	326	345	624	463	191	350	624	1288	778

Tabelle 9. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden von Gratonit (photometrische Daten)

h	k	l	F _o	F _c	Phase	h	k	l	F _o	F _c	Phase	h	k	l	F _o	F _c	Phase
3	0	0	572,2	41,5	135,0 ^o	10	11	1	32,4	51,9	356,8 ^o	4	1	3	200,2	194,7	328,9 ^o
6	0	0	209,3	217,3	228,8	2	12	1	164,2	153,8	278,0	7	1	0	101,0	105,9	37,0
9	0	0	90,6	115,0	330,8	5	0	0	80,4	72,6	338,9	10	0	0	177,7	182,4	214,0
12	0	0	145,3	135,1	339,3	8	0	0	92,5	45,0	77,2	15	0	0	11,6	23,1	43,8
15	0	0	136,1	137,7	221,1	0	13	1	49,1	40,2	29,3	16	0	0	27,4	31,8	17,4
18	0	0	72,3	67,0	230,9	3	0	0	133,6	120,9	302,5	2	2	3	88,3	85,2	182,1
1	1	0	56,4	63,7	189,0	6	0	0	41,5	36,7	245,9	5	0	0	63,7	86,4	125,9
4	0	0	137,6	174,3	31,3	9	0	0	20,4	26,4	285,8	11	0	0	63,7	72,1	71,6
7	0	0	108,1	133,0	263,7	16	1	4	79,3	85,4	32,6	17	0	0	36,9	37,4	97,7
10	0	0	50,6	63,1	273,9	4	1	4	38,9	45,0	148,7	0	3	3	199,1	190,2	39,5
13	0	0	87,2	78,8	32,8	7	0	0	46,2	47,5	310,4	3	0	0	237,5	217,9	183,2
16	0	0	56,4	38,1	55,5	5	15	1	130,0	110,4	135,3	6	0	0	64,7	74,4	207,9
19	0	0	85,3	83,8	240,2	0	16	1	40,7	42,2	32,0	9	0	0	40,2	54,7	25,6
2	2	0	91,4	105,1	180,0	3	0	0	95,0	92,3	158,0	12	0	0	45,9	69,1	62,7
5	0	0	36,5	45,7	160,8	6	0	0	13,1	46,3	309,0	15	0	0	50,1	38,3	208,3
8	0	0	146,2	170,9	115,0	1	17	1	55,3	62,5	301,7	1	4	3	298,3	282,3	19,0
11	0	0	36,5	47,1	58,2	2	18	1	73,1	47,5	309,6	4	0	0	35,2	58,3	6,0
14	0	0	92,9	87,9	101,7	0	19	1	52,7	37,5	89,5	7	0	0	250,3	236,5	267,2
17	0	0	56,4	49,6	39,7	1	0	2	299,6	285,8	312,6	10	0	0	81,6	86,5	288,5
3	3	0	68,7	31,6	186,0	4	0	0	432,0	442,2	39,2	13	0	0	79,6	82,9	33,6
6	0	0	33,4	43,7	51,2	7	0	0	302,8	291,6	257,4	16	0	0	116,9	85,7	220,2
9	0	0	147,7	169,6	65,1	10	0	0	189,7	207,4	276,0	2	5	3	216,9	221,3	221,2
12	0	0	92,9	119,4	229,1	13	0	0	115,5	128,0	6,7	8	0	0	73,4	98,7	393,8
15	0	0	72,3	72,3	340,0	11	0	0	85,3	75,2	172,7	14	0	0	78,6	72,8	246,6
18	0	0	57,2	44,9	78,5	19	0	0	173,3	121,1	236,0	0	6	3	62,9	83,0	156,2
1	4	0	530,4	504,5	0,0	2	1	2	234,6	220,1	185,6	9	0	0	67,6	88,8	112,6
7	0	0	174,3	169,6	203,4	5	0	0	61,3	63,4	163,8	12	0	0	21,7	33,8	20,4
10	0	0	166,0	172,0	240,2	8	0	0	90,0	89,2	342,5	15	0	0	30,1	31,9	32,0
13	0	0	57,4	57,3	348,7	11	0	0	102,6	87,2	347,7	1	7	3	50,1	90,3	304,6
16	0	0	40,5	30,2	323,4	14	0	0	38,4	54,7	191,5	4	0	0	229,4	203,3	46,1
5	5	0	124,8	127,4	0,0	17	0	0	29,5	22,7	56,9	7	0	0	126,6	130,8	170,2
8	0	0	89,0	113,6	39,7	0	2	2	30,4	49,4	141,3	10	0	0	42,0	53,4	342,6
11	0	0	127,1	135,8	237,9	3	0	0	66,0	69,9	108,5	2	8	3	91,4	89,6	304,1
14	0	0	55,6	44,4	259,9	6	0	0	45,1	37,2	164,5	5	0	0	170,1	149,4	5,1
6	6	0	43,3	63,4	180,0	9	0	0	133,9	132,5	193,2	8	0	0	37,3	36,3	190,5
9	0	0	72,3	65,9	88,5	15	0	0	42,3	50,6	59,6	11	0	0	137,1	133,0	256,4
12	0	0	93,7	89,7	99,1	1	3	2	153,2	153,0	282,0	0	9	3	134,4	157,8	316,9
15	0	0	54,0	41,7	16,6	4	0	0	94,5	94,2	19,1	3	0	0	99,2	94,6	338,3
7	7	0	81,4	85,0	360,0	7	0	0	113,5	119,2	133,4	6	0	0	156,1	138,5	241,5
10	0	0	24,5	38,2	9,8	13	0	0	43,4	44,9	80,9	1	10	3	130,5	141,7	133,8
13	0	0	80,6	80,8	95,6	16	0	0	37,6	50,7	324,8	4	0	0	28,4	41,4	53,2
8	8	0	86,1	87,7	0,0	2	4	2	158,7	153,7	260,3	7	0	0	24,5	38,0	345,3
11	0	0	79,9	83,9	192,0	5	0	0	301,7	266,1	340,0	2	11	3	98,1	102,9	234,9
14	0	0	51,7	41,2	255,7	8	0	0	86,5	86,6	36,0	5	0	0	25,6	36,7	168,1
9	9	0	46,3	52,3	0,0	11	0	0	249,3	230,2	245,2	8	0	0	147,2	119,4	90,5
10	10	0	53,6	0,2	366,0	14	0	0	92,7	77,0	295,8	0	12	3	28,4	38,1	85,8
11	11	0	169,4	121,6	360,0	17	0	0	30,4	49,9	65,1	3	0	0	96,0	93,4	256,2
2	0	1	209,6	143,4	242,1	0	5	2	243,0	221,5	323,3	6	0	0	91,4	73,6	328,2
5	0	1	141,4	131,6	328,5	3	0	0	237,5	251,2	334,9	9	0	0	17,7	19,5	75,9
8	0	1	280,5	292,3	20,2	6	0	0	172,3	173,8	199,0	1	13	3	21,7	29,7	302,4
11	0	1	233,6	227,6	218,5	9	0	0	79,9	75,3	75,0	4	0	0	45,9	61,5	308,2
14	0	1	102,3	115,7	201,0	12	0	0	36,5	38,1	338,1	7	0	0	21,7	28,7	327,5
17	0	1	61,1	58,8	377,7	13	0	0	77,0	78,7	286,8	2	14	3	53,0	54,5	319,5
6	1	1	469,6	437,9	317,7	1	6	2	175,3	186,7	132,3	5	0	0	192,1	79,5	136,4
9	0	1	141,2	148,0	174,3	4	0	0	44,9	68,5	136,8	0	15	3	211,0	141,7	101,6
12	0	1	47,2	68,2	43,0	13	0	0	92,7	90,3	100,3	5	0	0	62,9	60,4	143,7
15	0	1	57,2	73,9	57,0	2	7	2	137,5	136,5	216,0	6	0	0	50,1	39,5	332,6
3	1	2	147,5	126,9	281,4	8	0	0	41,2	55,7	53,1	1	16	3	27,4	32,1	331,2
6	1	2	11,6	86,0	118,6	11	0	0	59,8	74,9	394,9	4	0	0	31,2	48,8	131,3
9	0	1	203,8	211,5	145,7	14	0	0	30,3	42,3	5,3	2	17	3	77,9	42,9	299,2
12	0	1	56,4	79,8	142,9	0	8	2	199,9	241,6	45,0	0	18	3	12,5	18,5	315,1
15	0	1	47,2	61,0	54,6	3	0	0	293,6	187,5	238,4	2	0	4	84,6	80,4	170,9
18	0	1	60,0	31,5	98,1	6	0	0	169,7	149,0	288,1	5	0	0	198,1	195,4	7,6
2	3	1	73,9	79,6	147,5	9	0	0	75,2	82,4	8,7	8	0	0	196,5	116,1	291,0
5	0	1	79,3	89,1	81,7	12	0	0	44,9	56,4	149,6	11	0	0	130,8	117,7	281,5
8	0	1	38,9	54,3	293,9	1	5	2	52,2	67,3	44,2	14	0	0	40,5	33,7	262,0
11	0	1	41,5	37,4	119,5	4	0	0	118,5	106,4	320,1	17	0	0	36,0	35,3	108,4
0	4	1	463,3	323,4	17,4	7	0	0	102,8	103,0	315,2	0	1	4	214,3	287,6	332,1
3	0	1	183,6	171,4	220,2	10	0	0	78,0	76,8	218,2	3	0	0	37,1	60,5	60,1
6	0	1	239,1	235,0	266,0	2	10	2	79,9	86,6	293,5	6	0	0	213,2	223,7	225,5
9	0	1	244,6	203,2	337,5	5	0	0	163,4	141,7	120,9	9	0	0	19,6	24,7	245,4
12	0	1	138,7	125,8	214,0	8	0	0	20,1	14,5	165,6	12	0	0	111,2	109,9	16,6
1	5	1	67,5	62,5	50,7	11	0	0	28,4	35,0	333,2	15	0	0	23,6	35,2	144,8
4	0	1	125,2	123,9	58,8	0	11	2	90,0	105,4	107,4	1	2	4	160,8	160,7	183,1
7	0	1	220,5	189,3	306,1	3	0	0	109,1	124,1	115,6	4	0	0	137,8	128,7	118,0
10	0	1	56,4	86,7	218,2	6	0	0	47,8	62,0	328,7	7	0	0	57,9	77,8	136,0
2	6	1	147,9	138,0	245,7	9	0	0	33,9	35,4	123,0	13	0	0	62,4	58,1	134,6
5	0	1	61,1	70,8	128,8	1	12	2	128,4	127,0	345,1	16	0	0	56,9	50,8	35,4
8	0	1	114,3	116,4	132,5	4	0	0	94,5	85,4	30,5	2	3	4	172,5	163,7	247,7
11	0	1	82,2	71,9	4,5	7	0	0	147,7	128,2	230,3	5	0	0	171,2	162,6	5,9
14	0	1	25,1	28,9	75,0	10	0	0	77,0	54,9	313,5	8	0	0	108,8	121,0	121,4
0	7	1	43,3	43,0	63,5	2	13	2	55,1	61,3	238,5	11	0	0	85,6	108,4	211,8
3	0	1	89,1	96,8	101,0	5	0	0	26,6								

Tabelle 9. (Fortsetzung)

h k l	$ F_o $	$ F_c $	Phase	h k l	$ F_o $	$ F_c $	Phase	h k l	$ F_o $	$ F_c $	Phase
1 8 4	59.2	75.1	9.8 ⁰	0 8 5	101.3	178.6	330.3 ⁰	0 12 6	61.3	98.3	12.4 ⁰
4	31.3	78.9	293.8	6	29.1	52.2	228.0	3	56.9	59.2	116.5
7	113.5	104.4	293.5	1 9 5	27.1	74.8	256.7	6	54.8	44.2	266.0
10	33.7	31.0	283.0	4	116.4	118.9	0.3	1 13 6	41.2	40.1	285.5
2 9 4	209.6	183.9	253.3	7	193.4	87.6	218.0	4	48.0	45.0	16.6
5	26.6	37.5	195.0	19	91.4	60.4	260.8	2 0 7	194.5	125.1	239.7
8	107.8	84.9	344.9	5 10 5	40.5	53.7	143.8	5	95.4	106.0	326.7
0 10 4	85.6	124.0	69.8	8	82.0	76.1	75.6	8	157.3	165.0	20.4
9	60.3	74.8	157.7	0 11 5	191.3	202.5	154.5	11	123.3	99.6	208.9
1 11 4	46.5	78.4	7.3	3	72.3	66.8	219.2	3 1 7	65.3	66.9	290.5
4	165.7	163.3	118.3	6	59.2	59.2	350.4	6	47.2	39.7	183.8
7	50.9	55.5	291.6	1 12 5	28.4	31.5	286.4	9	29.2	18.1	332.0
8 12 4	56.9	53.0	193.8	2 13 5	84.3	72.0	287.5	1 2 7	75.8	78.0	143.7
0 13 4	184.9	122.9	333.1	5	28.4	23.3	293.1	4	75.4	84.1	150.8
6	89.3	75.8	253.0	0 14 5	97.4	89.7	86.2	7	67.6	59.3	117.7
1 14 4	77.5	75.8	173.3	3	55.9	39.3	301.4	10	28.9	33.1	143.0
4	53.2	53.1	33.5	1 15 5	52.2	47.3	67.1	2 3 7	15.2	4.6	142.5
2 15 4	47.5	40.4	309.1	3 0 6	68.1	74.7	94.0	5	30.2	30.8	100.9
5	83.3	53.9	66.8	6	139.6	129.3	214.3	8	30.2	54.0	231.3
0 16 4	70.7	49.8	146.6	9	73.6	63.8	337.3	0 4 7	209.8	219.8	11.4
3	45.2	38.9	334.3	12	118.5	116.1	335.1	5	84.0	85.9	184.3
1 17 4	27.7	23.3	314.4	15	140.7	83.2	215.6	6	130.3	120.0	254.2
1 0 5	36.8	42.9	73.1	1 1 6	36.7	49.5	207.0	9	61.7	54.8	742.4
7	282.4	271.0	329.7	4	129.5	131.7	50.4	4 5 7	17.3	22.9	122.8
10	43.8	58.3	335.5	7	79.3	80.8	261.9	4	76.6	77.3	49.5
13	131.5	111.7	232.7	10	70.5	73.1	262.1	7	119.6	105.7	274.8
16	40.5	45.8	52.5	2 2 6	139.8	133.1	183.3	2 6 7	92.0	90.5	228.4
10 1 5	114.1	83.3	289.9	5	31.3	65.9	161.8	5	89.5	85.1	136.4
2 1 5	125.8	129.9	235.9	8	73.6	82.5	117.6	8	74.3	74.3	122.7
5	68.9	81.7	263.9	14	43.7	42.2	75.2	0 7 7	14.4	21.3	218.2
8	107.0	126.2	26.0	3 3 6	64.7	69.6	213.5	3	29.1	29.3	138.8
11	107.0	101.6	184.0	9	82.7	95.0	81.7	6	19.8	22.5	47.2
0 12 5	103.4	80.1	267.4	12	92.7	77.0	203.1	1 8 7	91.6	87.0	316.2
6	104.4	117.6	169.7	1 4 6	78.3	73.5	309.5	4	106.5	111.2	36.6
9	80.6	74.7	146.2	4	213.2	159.9	566.1	2 9 7	42.2	25.4	215.6
12	97.4	89.6	116.0	7	79.3	82.2	179.4	5	47.3	32.7	281.1
1 3 5	46.3	66.4	74.9	19	99.4	86.4	246.1	0 10 7	105.4	101.5	128.2
4	128.2	141.6	31.6	13	32.4	27.4	328.0	3	25.0	29.3	349.4
7	117.5	126.5	149.2	2 5 6	81.3	73.1	293.3	1 11 7	38.5	33.2	147.6
13	74.9	61.0	69.8	8	80.4	84.7	47.7	1 0 8	80.4	90.0	339.2
2 4 5	141.2	135.7	203.9	11	127.4	85.9	229.4	4	186.9	158.8	32.2
5	32.2	58.7	11.0	0 6 6	106.2	153.2	142.6	7	156.6	132.5	229.8
8	162.6	136.3	315.1	12 7 6	74.6	93.0	100.0	10	91.4	74.4	269.4
11	82.0	69.7	276.0	4	55.9	78.6	161.5	2 1 8	53.2	64.6	160.9
14	62.9	40.8	218.5	2 8 6	73.6	88.8	225.8	11	44.6	43.5	308.4
0 5 5	211.4	237.7	9.0	5	60.3	65.0	312.0	0 2 8	49.9	55.6	208.9
6	108.1	115.0	237.8	8	45.7	47.5	341.3	1 3 8	39.2	46.0	211.6
12	35.5	44.7	30.1	0 9 6	73.6	111.2	27.0	4 4 8	47.8	63.4	33.7
1 6 5	82.0	97.9	171.8	3	82.7	96.1	264.9	2 4 8	98.9	85.4	239.1
4	107.0	114.0	92.4	6	72.6	62.9	287.1	5	79.3	77.3	343.6
13	47.5	34.2	133.4	9	13.3	13.5	237.2	8	60.8	55.7	53.0
2 7 5	91.4	98.6	276.6	4 10 6	112.8	120.0	109.1	0 5 8	30.5	42.1	4.6
5	80.6	71.8	62.0	7	42.5	40.0	340.3	1 6 8	70.5	76.9	144.5
8	141.2	139.0	148.8	2 11 6	40.2	46.5	314.2	4	56.6	56.7	133.6
11	73.6	61.5	277.0	5	118.5	89.2	115.2	0 8 8	77.0	82.2	41.5
								1 9 8	16.2	18.8	348.7

Tabelle 10. Vergleich der Resultate der Verfeinerung nach beiden Meßmethoden

	Zählrohr-Daten	Photometrische Daten
Zahl der beobachteten Reflexe	498	455
R	6,1 ⁰ / ₀	12,8 ⁰ / ₀
Mittel der Standardabweichungen der Atomkoordinaten	0,0007	0,0018
Mittel der Standardabweichungen der Temperaturfaktoren	0,00080	0,00202
Mittel der Standardabweichungen der Atomabstände	0,016 Å	0,039 Å
Mittel der Standardabweichungen der Bindungswinkel	0,4 ⁰	0,9 ⁰

von $\cdots\text{S—Pb—S—Pb—S}\cdots$ -Ketten und eine Kante von einer $\cdots\text{S—As—S—As—S}\cdots$ -Kette gebildet. Das Fehlen jeder Spaltbarkeit beim Gratonit wird durch die Struktur gut erklärt. Die Atome Pb(1), Pb(2) und As(2) sind ähnlich wie bei RÖSCH (1963), die übrigen ganz anders gelegen.

Die Achsenlängen mit ihren Richtungscosinus der Vibrationsellipsoide, berechnet aus den Parametern B_{ij} der Tab. 1, sind in Tab. 7 zusammengefaßt. Die Richtungscosinus sind in bezug auf orthogonale Achsen berechnet worden. Die Rechnung wurde mit Hilfe des Programmes „Magnitudes and axes of thermal ellipsoids“ von P. ENGEL (Bern) ausgeführt. Bei Pb(1) ist die größte Schwingung ungefähr in der Basisebene der Pyramide, die mittlere in der (01 $\bar{1}$ 0)- und die kleinste in der (0001)-Ebene gelegen. Die Anisotropie ist bei Pb(2) sehr klein. Bei As(2) ist die größte Schwingung in Richtung der Pyramidalachse (c -Richtung) gelegen. Die zwei anderen Schwingungen liegen in der (0001)-Ebene. Die S-Atome zeigen eine viel größere Anisotropie als die Metallatome; wegen der großen Standardabweichungen der B_{ij} -Parameter der S-Atome ist aber eine weitergehende Folgerung nicht möglich.

V. Anhang. Photometrisch erhaltene Daten

Außer mittels eines Zählrohres im Diffraktometer wurden die Intensitäten auch photographisch bestimmt, um einen Vergleich der Resultate der Verfeinerung beider Messungen zu ermöglichen. Für die photographischen Messungen wurde ein Kristall einer Größe von ungefähr $0,03 \times 0,03 \times 0,03$ mm³ gebraucht. Mit den photographischen Daten wurden drei Verfeinerungszyklen durchgeführt; die Resultate sind in Tab. 8 und neben den Zählrohrdaten in den Tab. 3 bis 6 zusammengefaßt, und die $|F_o|$ - und $|F_c|$ -Werte in Tab. 9 zusammengestellt. Die photographischen Werte führten zu $R = 12,8\%$. Die photographischen Daten ergeben also einen doppelt so großen R -Wert, und die Standardabweichungen sind 2,5 mal so groß wie bei der Zählrohrmethode (Tab. 10).

Wir sind Herrn Prof. Dr. P. RAMDOHR (Heidelberg) für die Bereitstellung von Gratonitkristallen und Herrn Dipl.-Krist. P. ENGEL (Bern) für verschiedene Hilfe sehr zu Dank verpflichtet. Die Untersuchung wurde unterstützt vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 3508), von der Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 386) und von der Stiftung Entwicklungsfonds Seltene Metalle.

Literatur

- I. BURKART-BAUMANN, J. OTTEMANN und B. NUBER (1968), Gratonit aus der Lagerstätte Rio Tinto, Südspanien. *N. Jahrb. Miner., Monatsh.*, 215–224.
- R. EULER und E. HELLNER (1960), Zur Kristallstruktur des Meneghinites $\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$. *Z. Kristallogr.* **113**, 345–372.
- W. HOFMANN (1935), Ergebnisse der Strukturbestimmung komplexer Sulfide. *Z. Kristallogr.* **92**, 161–185.
- F. MARUMO and W. NOWACKI (1965), The crystal structure of rathite-I. *Z. Kristallogr.* **122**, 433–456.
- F. MARUMO and W. NOWACKI (1967*a*), The crystal structure of dufrenoyite, $\text{Pb}_{16}\text{As}_{16}\text{S}_{40}$. *Z. Kristallogr.* **124**, 409–419.
- F. MARUMO and W. NOWACKI (1967*b*), The crystal structure of hatchite, $\text{PbTlAgAs}_2\text{S}_5$. *Z. Kristallogr.* **125**, 249–265.
- N. NIZEKI and M. J. BUEGGER (1957), The crystal structure of jamesonite, $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$. *Z. Kristallogr.* **109**, 161–183.
- W. NOWACKI (1968), Zur Kristallchemie und Klassifikation der Sulfosalze. Referate der 10. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in Bern, 3.–5. Oktober 1968, *Z. Kristallogr.* **128**, 427–428.
- L. PAULING (1964), Die Natur der chemischen Bindung. 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, S. 245.
- G. W. ROLAND (1968), The system Pb–As–S. Composition and stability of jordanite. *Mineral. Depos.* **3**, 249–260.
- M. RÖSCH (1963), Zur Kristallstruktur des Gratonits $9\text{PbS} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_3$. *N. Jahrb. Miner., Abh.* **99**, 307–337.
- Y. TAKÉUCHI, SUBRATA GHOSE and W. NOWACKI (1965), The crystal structure of hutchinsonite, $(\text{Tl,Pb})_2\text{As}_5\text{S}_9$. *Z. Kristallogr.* **121**, 321–348.
- 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.
- B. J. WUENSCH and W. NOWACKI (1967), The crystal structure of marrite PbAgAsS_3 . *Z. Kristallogr.* **125**, 459–488.