

- BROWN, P. J. (1957a). Dissertation for Ph.D. degree. University of Cambridge.
- BROWN, P. J. (1957b). *Acta Cryst.* **10**, 133.
- BRAUER, G. (1943). *Z. Elektrochem.* **49**, 208.
- LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1953). *The Determination of Crystal Structures*, p. 308. London: Bell.
- RAYNOR, G. V. (1949). *Progress in Metal Physics*, Vol. I, 1.
- SMITH, J. F. & RAY, A. E. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 169.
- TAYLOR, W. H. (1954). *Acta Met.* **2**, 684.
- WEISZ, O., COCHRAN, W. & COLE, W. F. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 83.

*Acta Cryst.* (1959). **12**, 1002

## Zur Kenntnis der Kristallstruktur von Lorandit, $\text{TlAsS}_2$

VON ANNA ZEMANN UND J. ZEMANN

*Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität, Göttingen, Lotzestrasse 16–18, Deutschland*

(Eingegangen am 20 April 1959)

The crystal structure of lorandite,  $\text{TlAsS}_2$ , has been solved in principle from  $(h0l)$  and  $(hk0)$  X-ray-data. The essential features are screwed  $\text{As}^{[3]} \text{S}_2$ -chains parallel  $[010]$ , which are bound together by irregularly coordinated Tl-atoms. The final  $R$ -values are:  $R_{[010]} = 0.10_0$ ;  $R_{[001]} = 0.17_6$ .

### Einleitung

Während über Thioantimonite schon eine grössere Anzahl von Strukturuntersuchungen vorliegt, ist über Thioarsenite noch verhältnismässig wenig gearbeitet worden. An erster Stelle ist zu nennen die Strukturbestimmung von Arsenfahlerz,  $(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}(\text{AsS}_3)_4\text{S}_{0-1}$  (Machatschki, 1928; Pauling & Neumann, 1934). Für die  $\text{AsS}_3$ -Gruppe wurde dabei eine trigonal-pyramidalen Gestalt mit  $\text{As-S}=2,21 \text{ \AA}$  und  $\angle \text{S-As-S}=103^\circ$  gefunden. Diese  $\text{AsS}_3$ -Gruppe ist seitdem noch in einigen anderen Thioarseniten gefunden worden.

Es ist zu erwarten, dass Thioarsenite mit einem S:As-Verhältnis kleiner als 3:1 begrenzte oder unbegrenzte  $\text{As}_x\text{S}_y$ -Verbände enthalten, in welchen  $\text{AsS}_3$ -Pyramiden über die Schwefel zu grösseren Einheiten verknüpft sind. Tatsächlich ist Auripigment,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , nach diesem Prinzip aufgebaut, wobei die  $\text{AsS}_3$ -Gruppen über alle Schwefelatome zu Schichten  $^2[\text{As}^{[3]}\text{S}_3]$  verbunden sind (Ito, 1950). Realgar,  $\text{As}_4\text{S}_4$ , nimmt eine gewisse Sonderstellung ein (Ito, Morimoto & Sadanaga, 1952). Dieses Arsensulfid enthält  $[\text{As}_4\text{S}_4]$ -Moleküle, in welchen jedes As zwar pyramidal von drei nächsten Nachbarn umgeben ist; von diesen sind jedoch nur zwei Schwefel ( $\text{As-S}=2,35 \text{ \AA}$ ), ein Nachbar ist ein Arsen ( $\text{As-As}=2,59 \text{ \AA}$ ). Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Kristallchemie der kondensierten Thioarsenite bilden, indem unseres Wissens erstmalig ein Thioarsenit vom Formeltyp  $M\text{eAsS}_2$  behandelt wird.

### Gitterkonstanten und Raumgruppe

Als Arbeitsmaterial standen mehrere Lorandit-Kristalle vom Fundort Allchar, Mazedonien, zur Verfügung. Die Zelldimensionen von Hofmann (1933a) konnten aus den Weissenberg- und Precession-Auf-

nahmen im wesentlichen bestätigt werden. Wir schlossen uns jedoch der Aufstellung nach 'Dana's System of Mineralogy' (1944) an. Die Gitterkonstanten der monoklinen Zelle sind:

$$a=12,27, b=11,33, c=6,11 \text{ \AA}; \beta=104,2^\circ.$$

Nach den systematischen Auslöschungen ( $hk0$  nur mit  $h=2n$ ,  $0k0$  nur mit  $k=2n$ ) ist die Raumgruppe  $P2_1/a-C_{2h}^5$ . Die Elementarzelle enthält 8 Formeleinheiten  $\text{TlAsS}_2$ .

### Gang der Strukturbestimmung

Als sehr schwierig erwies sich die Herstellung von Präparaten zum Sammeln quantitativer Intensitäten. Die ausgezeichnete Spaltbarkeit nach mehreren ( $h0l$ )-Flächen gekoppelt mit einer sehr leichten plastischen Deformierbarkeit machten jedes Abschleifen unmöglich. Mangels gut geeigneter Ätzmittel führte auch die chemische Behandlung grösserer Spaltstücke nicht viel weiter. Die Daten wurden schliesslich von einem nach  $[010]$  gestreckten Spaltpräparat von ca.  $20 \mu$  Durchmesser und ca.  $60 \mu$  Länge gesammelt. Es wurden Serien von Aufnahmen mit multiplen Belichtungszeiten um  $[010]$  (Weissenberg-Äquatoraufnahmen, Cu-Strg.) und  $[001]$  (Precession-Aufnahmen, Äquator,

Tabelle 1. Parameter

Atomart	Punktlage	x	y	z
Tl (1)	4(g)	0,051	0,313	0,160
Tl (2)	4(g)	0,101	0,056	0,732
As (1)	4(g)	0,190	0,820	0,237
As (2)	4(g)	0,151	0,585	0,554
S (1)	4(g)	0,125	0,320	0,750
S (2)	4(g)	0,150	0,580	0,200
S (3)	4(g)	0,125	0,790	0,510
S (4)	4(g)	0,200	0,030	0,200

Tabelle 2. Vergleich von  $F_c$  und  $F_o$  der  $h0l$ -Reflexe bezogen auf  $\text{Ti}_2\text{As}_2\text{S}_4$ Der Temperaturfaktor für die  $F_c$  beträgt  $\exp[-3,5(\sin \theta/\lambda)^2]$ 

$hl$	$F_c$	$F_o$	$hl$	$F_c$	$F_o$	$hl$	$F_c$	$F_o$	$hl$	$F_c$	$F_o$
20	+35,3	27,1	43	-60,7	58,6	141	+15,3	17,6	81	+16,1	14,8
40	-77,1	70,9	44	-13,2	(7,0)	21	+15,5	14,4	82	+42,7	40,0
60	-16,6	15,1	45	+43,0	43,9	22	+59,4	56,3	83	-8,0	(7,0)
80	-20,2	21,4	46	+22,8	11,1	23	-2,8	8,6	84	+31,9	30,0
100	-2,1	(7,6)				24	-51,6	51,4	85	-23,3	18,1
120	-16,9	17,8	61	-102,4	103,8	25	-54,8	54,7	86	-21,2	20,8
140	-10,8	10,3	62	+5,7	10,7	26	+40,8	43,9	87	-8,1	(5,7)
			63	+13,0	12,1	27	+25,9	18,5	101	-22,4	27,2
01	-1,9	8,2	64	+17,3	(7,6)				102	-35,2	38,8
02	-109,5	106,8	65	+4,8	(7,6)	41	+22,4	13,4	103	+48,5	50,3
03	-70,0	69,7	66	+7,3	(5,0)	42	+59,8	58,4	104	+43,9	44,2
04	+43,8	42,7				43	+55,1	57,5	105	-21,5	21,3
05	+3,9	(7,6)	81	-69,9	76,4	44	-79,2	89,9	106	-27,0	26,7
06	-3,8	(7,6)	82	+0,3	(7,0)	45	-26,8	21,3			
07	+14,4	10,3	83	+47,4	47,7	46	+10,8	(7,6)	121	-32,6	31,0
			84	+10,2	(7,0)	47	+14,7	(6,4)	122	-4,1	(7,6)
21	+44,3	48,8	85	-8,7	(5,7)				123	+35,3	39,8
22	-83,2	96,2				61	+80,6	76,3	124	+0,4	(7,0)
23	-32,7	42,6	101	+6,3	(7,6)	62	+64,3	54,2	125	+1,9	(6,4)
24	+5,5	(7,0)	102	-22,9	17,8	63	-41,3	37,8	126	-3,9	(5,0)
25	+35,6	35,9	103	+13,2	16,6	64	-30,7	33,1			
26	-7,0	(7,0)	104	+19,9	27,4	65	+25,9	17,8	141	-25,1	30,5
27	+1,0	(5,0)				66	-13,2	12,5	142	+6,5	(6,4)
41	+56,7	57,4	121	+11,5	17,2	67	-11,5	(6,4)	143	+0,8	(6,4)
42	-6,5	(5,7)	122	+13,2	11,1				144	+2,3	(5,7)
			123	+2,2	(5,0)						

Tabelle 3. Vergleich von  $F_c$  und  $F_o$  der  $hk0$ -Reflexe bezogen auf  $\text{Ti}_2\text{As}_2\text{S}_4$ Der Temperaturfaktor für die  $F_c$  beträgt  $\exp[-4,0(\sin \theta/\lambda)^2]$ 

$hk$	$F_c$	$F_o$	$hk$	$F_c$	$F_o$	$hk$	$F_c$	$F_o$	$hk$	$F_c$	$F_o$
20	+35,7	27,1	72	+42,2	51,9	15	-29,5	33,2	18	+5,2	(8,4)
40	-76,3	70,9	82	+27,7	36,9	25	-25,3	28,9	28	-23,0	28,6
60	-16,0	15,1	92	+1,2	(8,2)	35	-62,4	51,1	38	-4,2	(8,5)
80	-18,7	21,4	102	+27,2	20,6	45	0,0	(7,4)	48	+26,1	20,6
100	-1,9	(8,8)	112	-0,5	(9,0)	55	+25,2	12,9	58	-11,5	(8,7)
120	-14,5	17,8	122	+15,3	(9,2)	65	+13,2	(7,9)	68	+14,7	21,2
						75	+26,5	19,4	78	+11,9	(9,2)
02	+0,9	(4,2)	13	+80,5	92,3	85	+39,6	37,7	88	+9,5	(9,2)
04	+0,5	(6,4)	23	-17,6	(5,6)	95	+9,0	(8,9)			
06	+8,1	(7,4)	33	+35,3	37,1	105	+3,6	(9,2)	19	-8,8	(8,9)
08	-93,4	97,6	43	-15,9	(6,3)	115	+11,0	(9,2)	29	-6,4	(8,9)
010	+6,4	(9,3)	53	-37,9	50,3	125	-21,3	31,3	39	+16,8	(8,9)
012	+2,5	(9,3)	63	+19,0	(7,1)				49	+39,2	30,2
			73	-21,6	(7,6)	16	-3,0	(7,6)	59	+11,2	(9,0)
11	+15,9	11,6	83	+51,6	40,0	26	+13,0	(7,6)	69	+15,3	(9,2)
21	-26,5	30,5	93	-8,7	(8,4)	36	-3,4	(7,7)	79	+6,4	(9,2)
31	-22,2	16,1	103	-2,8	(8,7)	46	+37,6	37,3			
41	-95,7	101,6	113	-14,5	(9,2)	56	+16,8	19,1	110	-3,7	(9,2)
51	-31,3	17,7	123	-25,5	31,5	66	-2,0	(8,2)	210	+2,9	(9,2)
61	-25,9	11,1				76	+34,9	34,9	310	+2,3	(9,2)
71	-28,8	20,8	14	-119,5	135,6	86	-28,5	32,9	410	+10,6	(9,2)
81	+1,8	(7,6)	24	+5,0	(6,3)	96	+15,2	(9,0)	510	-19,3	(9,2)
91	+41,4	30,5	34	-99,5	103,2	106	-6,6	(9,2)	610	+12,0	(9,2)
101	-4,3	(8,5)	44	+3,5	(6,8)				111	-32,4	30,8
111	+29,7	30,2	54	-5,8	(7,2)	17	-3,7	(8,1)	211	+4,1	(9,2)
121	+5,4	(9,2)	64	-14,3	(7,6)	27	-50,6	54,4	311	+1,0	(9,2)
			74	-7,6	(7,7)	37	+3,8	(8,2)	411	+6,0	(9,2)
12	-12,3	(4,5)	84	+0,4	(8,2)	47	-44,1	48,2	511	+17,0	(9,2)
22	-25,3	16,4	94	+5,0	(8,5)	57	+27,7	19,9			
32	-7,9	17,8	104	+10,7	(8,9)	67	-1,5	(8,5)			
42	-43,4	47,9	114	-7,2	(9,2)	77	+7,5	(8,7)	112	+14,7	(9,2)
52	+49,3	45,3	124	-2,8	(9,3)	87	-2,7	(9,0)	212	-4,7	(9,2)
62	-10,3	(6,8)				97	-25,2	(9,2)	312	+22,4	31,0

Mo-Strlg.) angefertigt; die Intensitäten wurden sorgfältig geschätzt. Leider war auch dieses extrem kleine

Präparat deformiert, so dass die Reflexe auf den Weissenberg-Aufnahmen stark geschwänzt waren; die

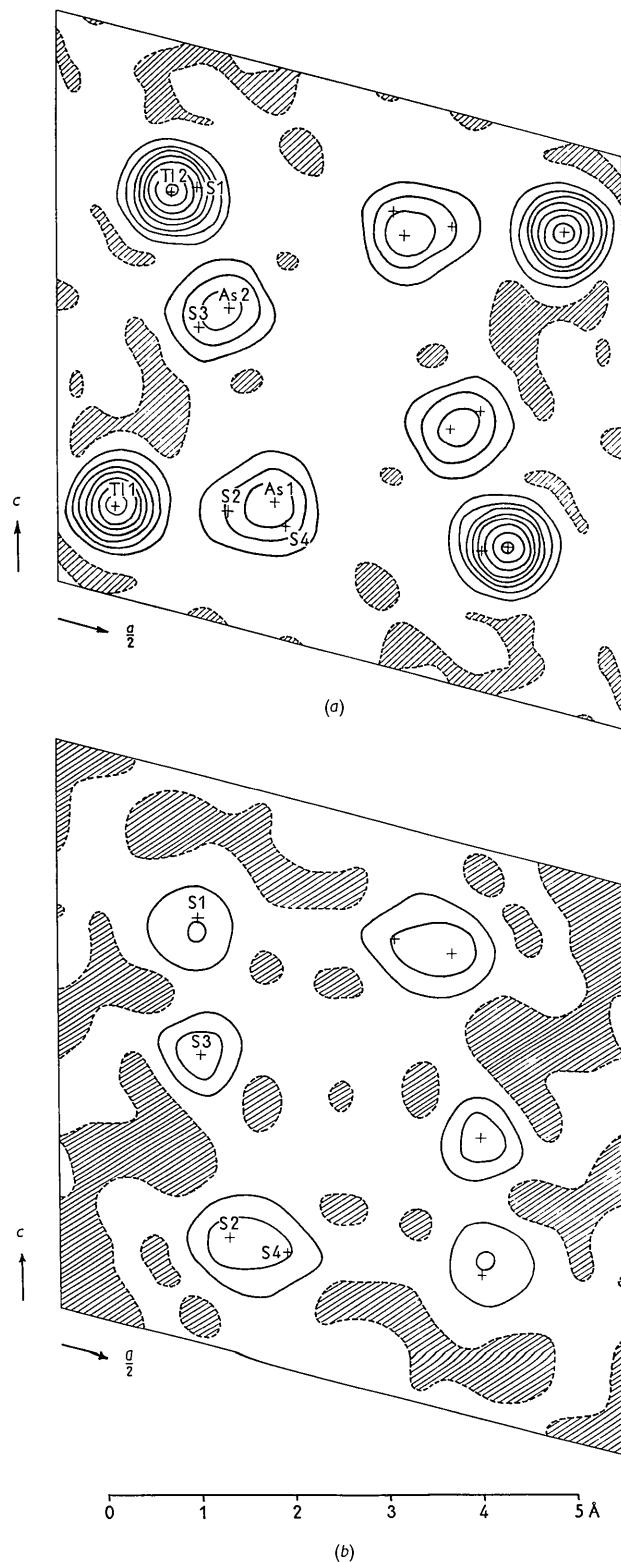


Fig. 1. (a) Fourierprojektion parallel [010]. Höhenschichtlinien von 20 zu 20 e.Å<sup>-2</sup>. (b) ( $F_o - F_c(Tl, As)$ )-Projektion parallel [010]. Höhenschichtlinien von 10 zu 10 e.Å<sup>-2</sup>. In beiden Projektionen ist  $F_{000}$  theoretisch eingeführt.

Reflexe auf den Precession-Aufnahmen zeigten durch Fokussierungseffekte verschiedene Gestalt. Die genaue Intensitätseinstufung wurde dadurch — vor allem auf den Precession-Aufnahmen — sehr erschwert. Der Lorentz-Polarisationsfaktor wurde in der üblichen Weise berücksichtigt. Die Absorption wurde vernachlässigt, was wegen der Kleinheit des Kristalles und des raschen Ausblässens der Reflexe mit steigendem Glanzwinkel (Reflexe wurden nur bis  $\sin \theta/\lambda = \text{ca. } 0,50 \text{ \AA}^{-1}$  beobachtet!) ohne grössere Fehler geschehen konnte.

Die vollständige Deutung der Patterson-Projektionen parallel [010] und [001] war wegen der starken Verwaschenheit der Maxima (hoher natürlicher 'Temperaturfaktor') und zahlreicher Überlagerungen von Vektoren recht schwierig. Nach zahlreichen Versuchen und Verfeinerungen (es wurden in beiden Projektionen ungefähr 30 Modelle gerechnet) kamen wir zu den Parametern der Tabelle 1.

Die Tabellen 2 und 3 geben den Vergleich zwischen  $F_o$  und  $F_c$ . Die Zuverlässigkeitssahlen sind:  $R_{[010]} = 0,10_0$  ( $R'_{[010]} = 0,13_3$ ) und  $R_{[001]} = 0,17_6$  ( $R'_{[001]} = 0,28_2$ );  $R = \sum |F_c| - |F_o| / \sum |F_o|$  unter Vernachlässigung der nicht beobachteten Reflexe —  $R'$  bedeutet denselben Ausdruck, wobei aber für die nicht beobachteten  $F_o$  der wahrscheinlichste Wert eingesetzt ist (Hamilton, 1955). Bei den  $h0l$ -Reflexen sind im berücksichtigten Bereich (d.h. bis  $\sin \theta/\lambda = \text{ca. } 0,50 \text{ \AA}^{-1}$ ) 69 % der möglichen Reflexe beobachtet, bei den  $hk0$ -Reflexen jedoch nur 35%; das erklärt, wieso  $R'_{[001]}$  beträchtlich grösser ist als  $R_{[001]}$ .

An der prinzipiellen Richtigkeit der Tl- und As-Positionen scheint bei diesen  $R$ -Werten kein Zweifel möglich zu sein. Kritisch ist jedoch die Lokalisierung von Schwefel neben Thallium. Empfindliche Tests dafür sind einerseits ( $F_o - F_c$ )-Synthesen, wobei bei den  $F_c$  die Schwefel nicht berücksichtigt werden, und andererseits die Berechnung von  $R$ -Werten, wobei bei den  $F_c$  jeweils ein Schwefel ausgelassen wird. Fig. 1 zeigt die Fourierprojektion und die ( $F_o - F_c(Tl, As)$ )-Projektion parallel [010]; man sieht daraus, dass die Schwefelpositionen in dieser Projektion recht gut belegt sind, obwohl alle Schwefel nahe bei schweren Atomen liegen. Dasselbe beweist Tabelle 4, in welcher die  $R$ - und  $R'$ -Werte bei Auslassen der einzelnen Schwefel angeführt sind; die  $R_{[010]}$ -Werte werden bei Auslassen jedes einzelnen Schwefels grösser. — Die Projektion parallel [001] ist dagegen deutlich schlechter belegt; bei

Tabelle 4.  $R$ -Werte

Ausgelassenes Atom	$R_{[010]}$	$R'_{[010]}$	$R_{[001]}$	$R'_{[001]}$
—	0,10 <sub>0</sub>	0,13 <sub>3</sub>	0,17 <sub>6</sub>	0,28 <sub>2</sub>
S(1)	0,13 <sub>3</sub>	0,15 <sub>9</sub>	0,20 <sub>7</sub>	0,31 <sub>9</sub>
S(2)	0,13 <sub>7</sub>	0,17 <sub>1</sub>	0,18 <sub>1</sub>	0,28 <sub>5</sub>
S(3)	0,14 <sub>6</sub>	0,17 <sub>3</sub>	0,16 <sub>4</sub>	0,27 <sub>5</sub>
S(4)	0,13 <sub>1</sub>	0,16 <sub>4</sub>	0,16 <sub>7</sub>	0,28 <sub>0</sub>
S(1) bis S(4)	0,20 <sub>0</sub>	0,23 <sub>3</sub>	0,20 <sub>3</sub>	0,32 <sub>5</sub>

Gebiete scheinbar negativer Elektronendichte sind schraffiert.

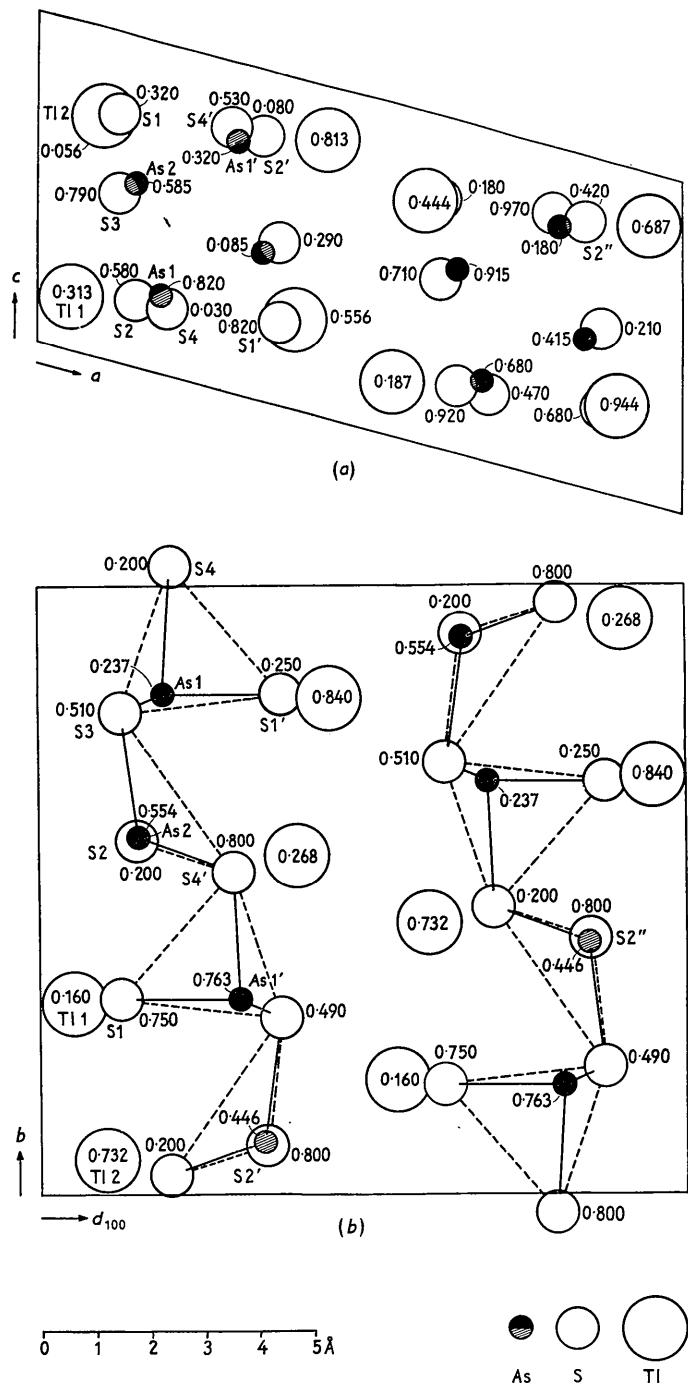


Fig. 2. Projektion der Atomschwerpunkte (a) parallel [010] und (b) parallel [001]. Mit Buchstaben bezeichnet sind alle Atome, die bei der Abstands- und Winkelberechnung verwendet wurden. In (b) sind die As-S Bindungen ausgezogen, die Ergänzung zu den As-S<sub>3</sub> Pyramiden strichiert gezeichnet.

Auslassen der einzelnen Schwefel steigt  $R$  nicht immer, bei Auslassen von S(3) und S(4) wird  $R$  vielmehr etwas kleiner. Ebenso sind die Fourierprojektion und die  $(F_o - F_c)$ -Projektion in dieser Richtung nicht so überzeugend als parallel [001], da die Unruhe des Untergrundes von der gleichen Größenordnung ist wie

die Höhe der Schwefelmaxima. Von ihrer Reproduktion wird deshalb abgesehen. Die Ursache dafür ist in der geringen Zahl (49) recht schlechter Fourierkoeffizienten zu sehen. Ferner sind im berücksichtigten  $\sin \theta / \lambda$ -Bereich zwei Drittel der möglichen Reflexe unter der Beobachtungsgrenze. Durch die Berücksich-

tigung des statistisch wahrscheinlichen Wertes für diese Reflexe (Hamilton, 1955) ergibt sich, dass in den nicht beobachteten  $F_o$  etwa ein Viertel der Gesamtsumme der Fourierkoeffizienten steckt ( $\Sigma|F_{o,\text{beob.}}|=1745$ ,  $\Sigma|F_{o,\text{nicht beob.}}|=568$ ). Damit ist klar, dass die Belegung und Verfeinerung aller Schwefelpositionen in dieser Projektion mit den üblichen Fouriermethoden nicht gut möglich ist. Wir sehen folglich neben dem Vergleich von  $F_o$  und  $F_c$  auch in der kristallchemischen Plausibilität eine wesentliche Stütze für die angegebene Struktur.

### Beschreibung der Struktur und Diskussion

In Fig. 2 ist die Projektion der Atomschwerpunkte parallel [010] und [001] gegeben. Tabelle 5 bringt die interatomaren Abstände und Bindungswinkel. Bestimmend für den Aufbau sind AsS<sub>2</sub>-Ketten parallel [010], wobei die Identitätspériode vier Kettenglieder enthält. Die Ketten sind spiraling gewunden; entsprechend der Raumgruppe wechseln Rechts- und Linksspiralen miteinander ab. Die unregelmäßig koordinierten Tl-Atome verknüpfen die AsS<sub>2</sub>-Ketten seitlich miteinander. Die kristallchemische Formel lautet damit in der Schreibweise von Machatschki (1947)  $^1\text{Tl}[\text{As}^{[3]} \text{S}_2]_m$ . Die gefundene Kettenstruktur steht in bester Übereinstimmung zu der sehr guten Spaltbarkeit nach mehreren ( $h0l$ )-Flächen, der leichten plastischen Deformierbarkeit mit Translationsrichtung [010] und dem optisch positiven Zonencharakter von [010].

Tabelle 5. Interatomare Abstände und Bindungswinkel

AsS<sub>3</sub>-Pyramide um As(1):

As(1)-S(1)'	2,2 <sub>5</sub> Å	$\times$ S(1)'-As(1)-S(3)	123°
As(1)-S(3)	2,0 <sub>5</sub>	$\times$ S(1)'-As(1)-S(4)	86
As(1)-S(4)	2,3 <sub>9</sub>	$\times$ S(3)-As(1)-S(4)	106
Mittelwert	2,2 <sub>3</sub> Å	Mittelwert	105°
S(1)'-S(3)	3,8 <sub>0</sub> Å		
S(1)'-S(4)	3,1 <sub>7</sub>		
S(3)-S(4)	3,5 <sub>6</sub>		
Mittelwert	3,5 <sub>1</sub> Å		

AsS<sub>3</sub>-Pyramide um As(2):

As(2)-S(2)'	2,1 <sub>6</sub> Å	$\times$ S(2)-As(2)-S(4)'	119°
As(2)-S(4)'	2,1 <sub>5</sub>	$\times$ S(2)-As(2)-S(3)	88
As(2)-S(3)'	2,3 <sub>5</sub>	$\times$ S(3)-As(2)-S(4)'	116
Mittelwert	2,3 <sub>3</sub> Å	Mittelwert	108°
S(2)-S(4)'	3,7 <sub>2</sub> Å		
S(2)-S(3)'	3,1 <sub>1</sub>		
S(3)-S(4)'	3,8 <sub>1</sub>		
Mittelwert	3,4 <sub>7</sub> Å		

Verknüpfung der AsS<sub>3</sub>-Pyramiden zu AsS<sub>2</sub>-Ketten:

$$\times \text{As}(1)-\text{S}(3)-\text{As}(2) \quad 101^\circ \quad \times \text{As}(2)-\text{S}(4)'-\text{As}(1)' \quad 106^\circ$$

Kürzeste Tl-S-Abstände:

Tl(1)-S(1)	2,8 <sub>7</sub> Å	Tl(2)-S(4)	2,8 <sub>4</sub> Å
Tl(1)-S(2)''	3,1 <sub>2</sub>	Tl(2)-S(2)'	2,9 <sub>9</sub>
Tl(1)-S(2)'	3,2 <sub>5</sub>	Tl(2)-S(1)	3,0 <sub>0</sub>

Die interatomaren Abstände in den AsS<sub>2</sub>-Ketten entsprechen mit Rücksicht auf die grosse Ungenauigkeit in der Lokalisierung der Schwefelatome (Fehler bis 0,2 Å sind sicher möglich) gut der bisherigen Erfahrung. Die kleinsten Tl-S-Abstände liegen deutlich unter der Summe der Ionenradien ( $r_{\text{Tl}^+} + r_{\text{S}^{2-}} = 3,2$  Å) und sind mit den Tl-S-Abständen in Tl<sub>2</sub>S vergleichbar (Ketelaar & Gorter, 1939).

Ketten aus AB<sub>3</sub>-Pyramiden wurden in Arseniten, Antimoniten und Thioantimoniten schon öfter gefunden, so in NiAs<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Stähle, 1943), CuAs<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Zemann, 1951), NaAsO<sub>2</sub> (Menary, 1958), ZnSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und andere Antimonite (Stähle, 1943), CuSbS<sub>2</sub> (Hofmann, 1933b), FeSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (Buerger & Hahn, 1955) und HgSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (Niizeki & Buerger, 1957; hier sind SbS<sub>2</sub>-Ketten z.T. seitlich durch S-S-Bindungen miteinander verknüpft). Neu ist bei TlAsS<sub>2</sub> der spirale Bau der Ketten, welcher bisher bei Arseniten und Antimoniten unbekannt war. Auffällig ist der Befund, dass die kleinsten Tl-S-Abstände in Lorandit auf grössere kovalente Anteile in diesen Bindungen hinweisen. Eine bessere Belegung und weitere Verfeinerung wäre deshalb vom kristallchemischen Standpunkt aus sehr wichtig. Die mechanischen Eigenschaften und Gitterstörungen (hoher 'Temperaturfaktor') lassen jedoch eine weitere Arbeit zumindest an dem uns zur Verfügung stehenden Material nicht sinnvoll erscheinen.

Unser Dank gebührt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für apparative Unterstützung, dem Direktor der Mineralogischen Abteilung des Naturhistorischen Museums in Wien, Herrn Dr. A. Schiener, für Überlassung des wertvollen Arbeitsmaterials und Frl. M. Binder für ihre unermüdliche Hilfe bei den umfangreichen Berechnungen.

### Literatur

- BUERGER, M. J. & HAHN, TH. (1955). *Amer. Min.* **40**, 226.
- DANA'S System of Mineralogy (1944). 7th ed., vol. 1, 437. New York-London: Wiley.
- HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.
- HOFMANN, W. (1933a). *Fortschritte d. Mineralogie*, **17**, 44.
- HOFMANN, W. (1933b). *Z. Kristallogr.* **84**, 177.
- ITO, T. (1950). *X-ray Studies on Polymorphism*. 177 ff. Tokyo: Maruzen.
- ITO, T., MORIMOTO, N. & SADANAGA, R. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 775.
- KETELAAR, J. A. A. & GORTER, E. W. (1939). *Z. Kristallogr.* **101**, 367.
- MACHATSCHKI, F. (1928). *Z. Kristallogr.* **68**, 204.
- MACHATSCHKI, F. (1947). *Monatsh. Chem.* **77**, 333.
- MENARY, J. W. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 742.
- NIIZEKI, N. & BUERGER, M. J. (1957). *Z. Kristallogr.* **109**, 129.
- PAULING, L. & NEUMANN, E. W. (1934). *Z. Kristallogr.* **88**, 54.
- STÄHLE, S. (1943). *Ark. Kemi Min. Geol. B*, **17**, Nr. 5.
- ZEMANN, J. (1951). *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* (3), **2**, 417.