Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 44 (1964)

Heft: 2

Artikel: Zur Kristallchemie der Sulfosalze, insbesondere aus dem Lengenbach (Binnatal, Kt. Wallis)

Autor: Nowacki, Werner

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-34342

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 06.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Zur Kristallchemie der Sulfosalze, insbesondere aus dem Lengenbach (Binnatal, Kt. Wallis)[1])

Von *Werner Nowacki* (Bern)

Mit 1 Textfigur und 10 Tabellen

Summary

A review of the crystal chemistry of the sulfosalts, especially from the Lengenbach quarry (Binnatal, Ct. Wallis, Switzerland) is given. The composition of a sulfosalt $Me_x(\mathrm{As,Sb,Bi})_y\mathrm{S}_z$ can be determined by ordinary microchemical analysis, electron microprobe analysis or by complete crystal structure determination. Some, but not all, sulfosalt structures may be deduced from simple sulfide structures (pyrite, marcasite, galena, etc.). As, Sb or Bi always have a pyramidal 3-coordination. For the As-sulfosalts the coordination 9 for Pb is characteristic; finite groups $\mathrm{As}_x\mathrm{S}_y$ are more common than infinite chains. Several tables of comparison are given.

Die Kristallchemie der wichtigsten gesteinsbildenden Mineralien, der *Silikate*, ist weitgehend bekannt. Es war möglich, auf Grund eingehender röntgenographisch-struktureller Untersuchungen an vielen Verbindungen allgemeine Bauprinzipien aufzustellen, welche eine Systematik aller Silikate in Insel-, Gruppen-, Ketten-, Bänder-, Schicht- und Gerüstsilikate ermöglichten. Für die wichtigsten Kationen wie Si, Al, Fe, Mg, Na, K, Ca, Ba usw. sind die Koordinationszahlen bekannt, und eine neue Silikatstruktur ist daher zum Teil mit etwelcher Sicherheit vorauszusagen.

Für die Mineralien der Erzlagerstätten, unter denen sehr viele *Sulfide*, auch Selenide und Telluride, vorkommen, gilt dies keineswegs. *Allgemeine*

---

[1]) Mitt. Nr. 146 der Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern. — Teil 13 der Arbeiten über Sulfide und Sulfosalze. — Gekürzte und abgeänderte Fassung eines am 10. Dezember 1963 in der Naturforschenden Gesellschaft Bern gehaltenen Vortrages.

Bauprinzipien sind wenige bekannt. Die Struktur eines komplexeren Sulfides ist höchstens in sehr generellen Zügen voraussagbar.

Unter einem *Sulfosalz* sei eine Verbindung vom Typus Me_x (As, Sb, Bi)$_y$ S_z verstanden, wobei *Me* auch mehrere Metalle in verschiedenen Mengenverhältnissen bedeuten kann, zum Beispiel Cu, Ag, Pb. Von den drei Elementen As, Sb oder Bi wird zur Hauptsache immer nur eines vorhanden sein, höchstens aber zwei: As und Sb oder Sb und Bi, nicht aber As und Bi; dies ist durch die Verschiedenheit der Atomradien As = 1,25, Sb = 1,45 und Bi = 1,55 Å bedingt.

In Tabelle 1 sind alle zur Zeit bekannten, in der Natur vorkommenden Sulfosalze zusammengestellt. Die Mineralien sind in As-, Sb- oder Bi-haltige gegliedert. Im übrigen wurde die Einteilung von STRUNZ (1957) nach dem Verhältnis *R*: S (mit *R* = *Me*, As, Sb, Bi) beibehalten, welche im Prinzip auch von DANA, PALACHE, BERMAN und FRONDEL (1944) angewandt wurde. Im Lengenbach kommen zur Hauptsache nur As-haltige vor, zum Teil etwas Sb enthaltend. Von den mit einem * versehenen ist die vollständige Kristallstruktur bekannt. Der Anzahl nach gibt es am meisten Sb- (ca. 40) und am wenigsten Bi-Verbindungen (ca. 27); die As-Mineralien (ca. 35) stehen in der Mitte.

Neben dem Namen steht die *chemische Zusammensetzung*. Es scheint uns zur Zeit drei Wege zu geben, um eine chemische Formel zu bestimmen: a) die klassisch-chemische, b) die röntgenspektroskopische und c) die kristallstrukturelle Analyse. Die normale chemische Analyse benötigt ca. 100 mg einer Verbindung. Bei einer Dichte von etwa 5 gcm^{-3} entspricht dies einem Volumen von $^1/_{50}$ cm^3 = 20 mm^3, was für ein (homogenes) Sulfosalz schon recht beträchtlich ist. Sehr oft sind aber die Sulfosalzkristalle, beziehungsweise deren homogene Partien viel kleiner, $^1/_{10}$—$^1/_{100}$ mm. Hier hat sich die Röntgenspektroskopie als äusserst nützliches Hilfsmittel erwiesen, und zwar sowohl in der ursprünglichen Form mit Röntgenstrahlen wie vor allem auch in der neuen Form mit einem feinen Elektronenstrahl ($\varnothing \sim 1$—$2\,\mu$) als Anregungsquelle: elektronisches Mikrosonde (CASTAING, 1960). Es ist möglich geworden, Bereiche von $(10\,\mu)^3$ exakt quantitativ zu analysieren. Die Anwendung auf die Sulfosalze (NOWACKI und BAHEZRE, 1963; WUENSCH und NOWACKI, 1963) hat viele Formeln präzisiert und einige neue ergeben: *Hatchit* = $Ag_xCu_yPb_zTl_uAs_vS_w$, *Marrit* = $PbAgAsS_3$, *Trechmannit* = $AgAsS_2$.

Die genaueste chemische Analyse liefert jedoch eine vollständige Kristallstrukturanalyse. Ist eine Kristallstruktur sehr genau bestimmt worden — und man hat Kriterien, um dies zu entscheiden —, so ist

Tabelle 1. *In der Natur als Mineralien vorkommende Sulfosalze* $Me_x(As, Sb, Bi_y)S_z$

(* bedeutet vollständig bestimmte Strukturen)

As-	Sb-	Bi-
	Nagyagit $Au_2Pb_{14}Sb_3Te_7S_{17}$ (?)	
*Lautit CuAsS		
Sinnerit $Cu_{1,4}As_{0,9}S_{2,0}$		
*Tennantit $(Cu, Fe)_{12}As_4S_{13}$	*Tetraedrit $(Cu, Fe)_{12}Sb_4S_{13}$	
Colusit $Cu_3(Fe, As, Sn)S_4$		
Lazarevićit Cu_3AsS_4		
Arsensulvanit $Cu_3(As, V)S_4$		
*Enargit Cu_3AsS_4	Stibioenargit Cu_3SbS_4	
Luzonit Cu_3AsS_4	Stibioluzonit Cu_3SbS_4 (Famatinit)	
	*Miargyrit $AgSbS_2$	Tief-Schapbachit (Matildit) $AgBiS_2$
	Aramayoit $Ag(Sb, Bi)S_2$	
		Hoch-Schapbachit $AgBiS_2$
	Franckeit $Pb_5Sn_3Sb_2S_{14}$	
	Kylindrit $Pb_6Sn_6Sb_2S_{21}$ (?)	
		Platynit $Pb_4Bi_7Se_7S_4$
		Bonchevit $PbBi_4S_7$
	*Wolfsbergit $CuSbS_2$ (Chalcostibit)	*Emplektit $CuBiS_2$
		Cuprobismuthit $CuBiS_2$
		Wittichenit Cu_3BiS_3
Epigenit $Cu_4Fe_3As_2S_{10}$ (?)		
*Smithit $AgAsS_2$		
Trechmannit $AgAsS_2$		
		Pavonit $AgBi_3S_5$
		Tapalpit $Ag_3Bi(S, Te)_3$ (?)
	Stephanit Ag_5SbS_4	
Pearceit $(Ag, Cu)_{16}As_2S_{11}$	Polybasit $(Ag, Cu)_{16}Sb_2S_{11}$	

(* bedeutet vollständig bestimmte Strukturen)

As-	Sb-	Bi-
*Lorandit $TlAsS_2$		
	Vrbait $TlAs_2SbS_5$	
	*Livingstonit $HgSb_4S_8$	
Hatchit $Ag_xCu_yPb_zTl_uAs_vS_w$		
*Seligmannit $CuPbAsS_3$	*Bournonit $CuPbSbS_3$	*Aikinit $CuPbBiS_3$
		Hammarit $Cu_2Pb_2Bi_4S_9$
		Lindströmit $CuPbBi_3S_6$
		Gladit $CuPbBi_5S_9$
		Rezbanyit (Cu, Pb, Bi, S)
*Hutchinsonit $(Tl, Pb)_{16}As_{40}S_{72}$		
	Fizelyit $Ag_3Pb_7Sb_{10}S_{23,5}$ (?)	
	Ramdohrit $Ag_4Pb_6Sb_{10}S_{23}$ (?)	
	Andorit $AgPbSb_3S_6$	
	Nakaséit $Ag_3CuPb_4Sb_{12}S_{24}$	
Marrit $AgPbAsS_3$	*Freieslebenit $AgPbSbS_3$	
	Diaphorit $Ag_3Pb_2Sb_3S_8$	
	Owyheeit $Ag_2Pb_5Sb_6S_{15}$	
		Schirmerit $Ag_4PbBi_4S_9$
		Benjaminit $(Ag, Cu)_2Pb_2Bi_4S_9$ (?)
*Skleroklas-I $PbAs_2S_4$	Stibioskleroklas $PbAs_{0,66}Sb_{1,33}S_4$	*Galenobismutit $PbBi_2S_4$
	*Berthierit $FeSb_2S_4$	Weibullit $PbBi_2SSe_3$
	Zinckenit $Pb_6Sb_{14}S_{27}$ (?)	
*Baumhauerit-I (zentrisch) $Pb_{10}As_{18}S_{36}$	Stibiobaumhauerit	
Baumhauerit-II		
*Rathit-I $Pb_{11}TlAs_{20}S_{40}$		
*Rathit-III $Pb_{12}As_{20}S_{40}$		
Baumhauerit (azentrisch) $Pb_{11}As_{17}S_{36}$		
*Rathit-II $Pb_9As_{13}S_{28}$		

*Dufrenoysit $Pb_{16}As_{16}S_{40}$	Stibiodufrenoysit $Pb_2(As,Sb)_2S_5$ (ca. 8% As)	
Jordanit $Pb_{13-14}As_7S_{24}$	Geokronit $Pb_{27}(As, Sb)_{12}S_{46}$ (?)	
*Gratonit $Pb_9As_4S_{15}$		
Liveingit $Pb_4As_6S_{13}$ (??)		
Lengenbachit $Ag_{11}Cu_5Pb_{34}As_{24}S_{78}$		
Roveredit $Pb_5As_6S_{14}$ (??)		
	Füllöppit $Pb_3Sb_8S_{15}$	
	Robinsonit $Pb_7Sb_{12}S_{25}$	
	Plagionit $Pb_5Sb_8S_{17}$	
	Heteromorphit $Pb_{11}Sb_{12}S_{29}$ (?)	
	*Jamesonit $FePb_4Sb_6S_{14}$	Bismutojamesonit $FePb(Sb,Bi)_2S_4$ (?)
	Falkmanit $Pb_3Sb_2S_6$	(Sakharovait)
	Semseyit $Pb_9Sb_8S_{21}$	Giessenit ca. $Pb_8Bi_6S_{17}$
	Boulangerit $Pb_5Sb_4S_{11}$	
	Meneghinit $CuPb_{13}Sb_7S_{24}$	
		Ustarasit $Pb(Bi, Sb)_6S_{10}$
		Cannizzarit $Pb_3Bi_5S_{11}$ (?)
		*Cosalit $Pb_2Bi_2S_5$
		Kobellit $Pb_6Sb_2Bi_4S_{15}$
		Bursait $Pb_5Bi_4S_{11}$ (?)
*Proustit Ag_3AsS_3	*Pyrargyrit Ag_3SbS_3	
Xanthokon Ag_3AsS_3	Pyrostilpnit Ag_3SbS_3	
	Samsonit $Ag_4MnSb_2S_6$	
*Cobaltin CoAsS	Willyamit (Co, Ni)SbS	
*Gersdorffit (Ni, Fe)AsS	*Ullmannit NiSbS	Kallilith Ni(Sb, Bi)S
Korynit (Wolfachit) Ni(As, Sb)S		
*Arsenkies FeAsS	*Gudmundit FeSbS	
Glaukodot (Danait) (Co, Fe)AsS		
		Parkerit $Ni_3Bi_2S_2$
		— $(Cu, Ag)_2Pb_7Bi_6S_{17}$
		(DRUMMOND et al., 1962)

es klar, dass damit auch die genaue Zusammensetzung ermittelt worden ist. Dem *Livingstonit* zum Beispiel wurde früher die Formel $HgSb_4S_7$ zugeschrieben, während die vollständige Strukturanalyse die Existenz eines weiteren Schwefelatomes ergab: $HgSb_4S_8$ (NIIZEKI and BUERGER, 1957). Oder: Baumhauerit, zentrische Form = $Pb_{10}As_{18}S_{36}$ (LEBIHAN, 1962), während die azentrische die Zusammensetzung $Pb_{11}As_{17}S_{36}$ aufweist, wie sich strukturell ergeben hat (NOWACKI, MARUMO, TAKÉUCHI, 1964).

Für die reinen Pb-As-Sulfosalze, die im Lengenbach so häufig sind, hat die elektronische Mikrosonde die folgende Reihenfolge ergeben (Tab. 2).

Tabelle 2. *Zusammensetzung der $Pb_xAs_yS_z$-Sulfosalze*

Mineral	x	y	z
Hutchinsonit *	22,2	55,6	100
Skleroklas	25	50	100
Baumhauerit (z.)	27,8	50	100
Rathit-I, -III	30	50	100
Baumhauerit (az.)	30,6	47,3	100
Rathit II	32,2	46,5	100
Dufrenoysit	40	40	100
Jordanit	~54	28	100
[Gratonit	60	26,6	100]
Bleiglanz	100	—	100

[ ] bis jetzt im Lengenbach nicht gefunden; in allen Formeln z willkürlich gleich 100 gesetzt. Der fragliche Liveingit käme mit $Pb_5As_8S_{17} = Pb_{29,4}As_{7,40}S_{100}$ in die Nähe von Rathit-I zu liegen. * Hutchinsonit mit (Tl, Pb); Ag, Cu-Gehalt meist klein und variabel.

Einige Lengenbacher Sulfosalze sind Ag-, andere Tl-haltig (Tab. 3). *Xanthokon*, Ag_3AsS_3, wurde kürzlich erstmals im Lengenbach und wohl in der Schweiz überhaupt nachgewiesen. Die röntgenographischen Daten (F. MARUMO) sind: $a_0 = 11{,}992 \pm 0{,}005$, $b_0 = 6{,}264 \pm 0{,}002$, $c_0 = 17{,}048 \pm 0{,}007$ Å, $\beta_0 = 110° 45' \pm 10'$, Raumgruppe C_{2h}^6—$C2/c$. Die gelbbraunen Kriställchen sind winzig (< 0,1 mm) und sitzen zum Teil auf einem Pyrit, zum Teil auf *Marrit*. Ihre morphologische Ausbildung entspricht ziemlich genau den Fig. 11—13, Taf. 63, in GOLDSCHMIDT (1923).

Vor einiger Zeit (AMSTUTZ, RAMDOHR und DE LAS CASAS, 1957) wurde in Peru ein natürliches Pb-As-Sulfidglas gefunden, das auch 0,1—1,0% Tl aufweist. Es ist röntgenamorph. Seine Entstehung wird als spätpegmatitisch-hydrothermal (das heisst bei tiefen Temperaturen) ange-

Tabelle 3. *Silber- und thalliumhaltige Arsensulfosalze*

Smithit	rot	$AgAsS_2$
Trechmannit	rot	$AgAsS_2$
Proustit	rot-violett	Ag_3AsS_3
Xanthokon	rot-gelb-braun	Ag_3AsS_3
[Pearceit	schwarz	$(Ag, Cu)_{16}As_2S_{11}$]
Marrit	schwarz	$AgPbAsS_3$
Hatchit	dunkelrot	$Ag_xCu_yPb_zTl_uAs_vS_w$
Hutchinsonit	rot	$(Tl,Pb)_{16}As_{40}S_{72}$ (Ag-Gehalt variabel)
Lengenbachit	schwarz	$Pb_{34}Ag_{11}Cu_5As_{24}S_{78}$
[Lorandit	rot	$TlAsS_2$ (59,5% Tl)]
Hatchit	dunkelrot	$Ag_xCu_yPb_zTl_uAs_vS_w$
Hutchinsonit	rot	$(Tl,Pb)_{16}As_{40}S_{72}$ (ca. 20,0%)
Skleroklas	schwarz	$(Pb,Tl)As_2S_4$ (2,6%)
Rathit-I	schwarz	$(Pb,Tl)_9As_{15}S_{30}$ (3,6%)

geben. Auch in Wiesloch (Baden) sollen ähnliche, bisher noch nicht näher untersuchte Pb-As-Sulfidgläser beobachtet worden sein. Dort wurde auch der Tl- (zum Teil Ag-) haltige *Hutchinsonit* gefunden, der vorher ausschliesslich aus dem Lengenbach bekannt gewesen war.

Mehrere der As-Sulfosalze sind auch synthetisch hergestellt worden (Tab. 4): *Smithit*, *Proustit* und *Xanthokon* über Alkalisulfidlösungen bei Temperaturen unterhalb 500° C und Drucken unterhalb 900—1000 atm. (BÉLAND, 1948); die angeführten Pb-As-Sulfosalze auf hydrothermalem Wege bei Temperaturen von 150—600° C und Drucken von 1—1800 atm. (RÖSCH-HELLNER, 1959). Dabei wurden als neue Phasen gefunden: *Skleroklas-II* (mit $b = 2 \times 4{,}15$ Å), eine trigonale und eine kubische Phase $PbAs_2S_4$ (DESBUISSONS, 1909, erwähnt auf S. 66 unter 5°), ein „rhomboedrisches Blei-Sulfosalz" (nach SOLLY, 1906) mit (111)/(100) = 38° 18′; hieraus ergibt sich $c/a = \operatorname{tg}\omega = \frac{1}{2}\operatorname{tg}\rho = 0{,}35_7$, während die trigonale $PbAs_2S_4$-Phase die Raumgruppe D_{3d}^2—$P\bar{3}1c$ und das Achsenverhältnis $c_0/a_0 = 7{,}19/6{,}9 = 1{,}042$ aufweist. Wegen der Ähnlichkeit von $c/a = 0{,}35_7$ mit $1/3\ c_0/a_0 = 0{,}34_7$ ist es nicht unmöglich, dass das von SOLLY beobachtete Sulfosalz mit obiger trigonaler Phase identisch ist. — Am selben Ort (S. 66, 9°) wird auf einen „kubisch-hemiedrischen" Kristall in Tetraederform hingewiesen (SOLLY, 1907); eventuell könnte es sich hier um die kubische $PbAs_2S_4$-Phase ($a_0 = 10{,}6$ Å, Raumgruppe T_d^3—$I\bar{4}3m$) handeln (?) und *Baumhauerit-II* (mit $a_0 = 2 \times 22{,}75_5$ Å, nachträglich auch an natürlichem Material beobachtet). *Nicht* hydrothermal erhalten wurde der *Gratonit*, der auch im Lengenbach bisher nicht zutage trat. (Es geht aus der Publikation nicht ganz klar hervor,

ob die synthetisierten Produkte auch wieder quantitativ-chemisch analysiert worden sind, was natürlich sehr wichtig ist.)

Diese genetischen Fragen wurden nur gestreift, da sie ein Hauptthema der Dissertation von St. Graeser (1964b), welcher unter der Leitung von Prof. Dr. E. Niggli den Mineralinhalt des Dolomites des ganzen Binnatales untersucht hat, bilden.

Tabelle 4. *Synthese von Sulfosalzen*

Smithit	$AgAsS_2$	< 500° C, < 900 atm.
Proustit	Ag_3AsS_3	
Xanthokon	Ag_3AsS_3	
Skleroklas-I	$PbAs_2S_4$	150—600° C, 1—1800 atm.
Skleroklas-II	$PbAs_2S_4$	
Baumhauerit-I (z.)	$Pb_{10}As_{18}S_{36}$	
Baumhauerit-II (z.)	$Pb_{10}As_{18}S_{36}$	
Rathit-I	$Pb_9As_{15}S_{30}$	
Rathit-II	$Pb_9As_{13}S_{28}$	
Dufrenoysit	$Pb_{16}As_{16}S_{40}$	
Lengenbachit	$Pb_{34}Ag_{11}Cu_5As_{24}S_{78}$	
Jordanit	$Pb_{13-14}As_7S_{24}$	
nicht: Gratonit		

Nach diesem Überblick über den Chemismus der Sulfosalze soll einiges über deren *Kristallstruktur* erläutert werden. Versuche einer kristallstrukturellen Systematik der Sulfide stammen von Hofmann (1935), Hiller (1940), Berry (1943) und Hellner (1958a, b) (vgl. unten).

Das *Arsen* und — in nicht so hohem Masse — das *Antimon* spielen in den Sulfiden eine Doppelrolle: einerseits können sie elektronegativ auftreten und Schwefel ersetzen, andererseits positiv und sich dann zu den Metallen gesellen. Ausserdem hat As noch den kleinsten Radius (As = 1,25, Sb = 1,45, Bi = 1,55, Pb = 1,75 Å). Im ersteren Fall kann man vermuten, dass man von einfachen Sulfidstrukturen (Zinkblende, Wurtzit, Bleiglanz, Pyrit, Markasit, Antimonit) ausgehend durch Ersatz von S durch As (Sb) zu beobachteten Sulfosalz-Strukturen gelangt.

Mit der *Pyritstruktur* $Fe[S_2]$ verwandt sind: *Cobaltin* Co[AsS] [As und S angeblich statistisch verteilt, Co oktaedrisch von 6 (As, S), (As, S) tetraedrisch von 3 Co und 1 (As, S) umgeben; nur pseudokubisch; verdiente genauere Untersuchung] und *Gersdorffit* Ni [AsS] [dito; der Existenzbereich von NiAsS soll unter Wahrung der kubischen Symmetrie ziemlich gross sein (Yund, 1962); sollte röntgenographisch genauer untersucht werden]; *Ullmannit* NiSbS hingegen weist eine ge-

ordnete Sb-S-Atomverteilung [damit aber eine niedrigere Symmetrie (T^4) als der Pyrit (T_h^6)] auf [1 Ni oktaedrisch von 3 Sb + 3 S, 1 Sb tetraedrisch von 3 Ni + 1 S, 1 S tetraedrisch von 3 Ni + 1 Sb umgeben]. TAKÉUCHI (1957) bestimmte die absolute Struktur und zeigte, dass die Ni-Atome etwas aus den idealen flächenzentrierten Gitterplätzen herausgerückt sind.

Mit der *Markasitstruktur* $Fe[S_2]$ verwandt sind: *Arsenkies* FeAsS (im Lengenbach zum Teil recht häufig) und von gleicher Struktur, isotyp, *Gudmundit* FeSbS (analoge Koordination wie bei Ullmannit).

Mit der *Zinkblendestruktur* ZnS verwandt sind: *Lautit* CuAsS (MARUMO und NOWACKI, 1964) (= deformierte Diamantstruktur, mit Cu, As und S, so über die C-Gitterplätze verteilt, dass 1 Cu tetraedrisch von 3 S + 1 As, 1 As tetraedrisch von 1 S + 1 Cu + 2 As und 1 S tetraedrisch von 1 As + 3 Cu umgeben sind). Hier treten also (Cu-As)- und (As-As)-Bindungen auf, während bei den eigentlichen Sulfosalzen nur (*Me*-S)- und (As-S)-Bindungen vorkommen; *Sinnerit* $Cu_{1,4}As_{0,9}S_{2,0}$ (NOWACKI, MARUMO und TAKÉUCHI, 1964, und MARUMO und NOWACKI, 1964) (= erstes neues Mineral der Lengenbachgrube seit deren Wiedereröffnung im Jahre 1958 [vgl. NOWACKI, 1960, 1963]); *Binnit* $(Cu, Fe)_{12}As_4S_{13}$ [1 Me_I (= Cu, Fe) ist tetraedrisch von 4 S_I, 1 Me_{II} ist planar von 2 S_I + 1 S_{II}, 1 As trigonal-pyramidal von 3 S, 1 S_I tetraedrisch von 1 As + 1 Me_{II} + 2 Me_I und 1 S_{II} oktaedrisch von 6 Me_{II} umgeben; die Sb-Verbindung, der *Tetraedrit*, wurde von WUENSCH (1964) verfeinert]. Der Binnit ist im Lengenbach ziemlich häufig und wird von Mineraliensammlern sehr geschätzt.

Mit der *Wurtzitstruktur* ZnS verwandt ist: *Enargit* $[Cu_3As]S_4$ (As tritt hier 5wertig auf; 1 Cu und 1 As sind je tetraedrisch von 4 S, 1 S tetraedrisch von 1 As + 3 Cu umgeben; die AsS_4-Gruppen bilden „Inseln", das heisst haben keine gemeinsamen S-Atome; verdiente nähere Untersuchung).

Anhangsweise sei hier die *rhomboedrische* Form des MoS_2 ($3R$) erwähnt, die GRAESER (1964a) im Binnatal gefunden hat und welche dieselbe Einzelschicht mit trigonal-prismatischer Koordination von 6 S um 1 Mo wie der normale hexagonale Molybdänit (MoS_2, $2H_1$) aufweist, nur mit anderer Aufeinanderfolge der Schichten. Gleichzeitig wurden vier verschiedene polytype Formen ($3R$, $2H_1$, $2H_2$, $2T$) solcher Strukturen abgeleitet (TAKÉUCHI und NOWACKI, 1964).

Im Lengenbach sind *Realgar* (As_4S_4) (blutrot) und *Auripigment* (As_2S_3) (gelb) sehr häufig. Realgar bildet ein ausgesprochenes Molekülgitter von isolierten Einzelmolekülen As_4S_4, welche im Gitter keine ge-

meinsamen Atome haben (S = Quadrat, As = Tetraeder, As-S = 2,24 Å); im Gegensatz zum Auripigment, bei dem trigonal-pyramidale AsS_3-Gruppen (As = Spitze, S = Basisecken einer trigonalen Pyramide, As-S = 2,15—2,34 Å) zu Schichten // (010) vereinigt sind. Die Summe der Ionenradien ist 0,69 (As^{+3}) + 1,74 (S^{-2}) = 2,43 Å, diejenige der Atomradien 1,25 (As) + 1,04 (S) = 2,29 Å, was mit der Beobachtung viel besser übereinstimmt. In allen diesen Verbindungen liegt eine wesentlich kovalente (Atom-)Bindung vor.

Der *Antimonit* Sb_2S_3, im Lengenbach nicht gefunden, weist eine ganz andere Struktur als As_2S_3, nämlich eine ausgesprochene *Kettenstruktur* auf. Die Koordination (erster Sphäre) der S um 1 Sb ist wieder trigonal-pyramidal (mit Sb-S = 2,49—2,68 Å); in zweiter Sphäre kommen noch 2 S hinzu, so dass man von 3 + 2 = 5er Pyramiden sprechen kann.

Die Hypothese von HELLNER (1958a, b) lautet, dass sich die Strukturen aller Sulfosalze, welche eine kubisch-dichteste Packung oder eine deformierte solche Packung aufweisen, aus dem Bleiglanzgitter ableiten lassen oder bleiglanzähnliche Bereiche aufweisen.

Der *Bleiglanz* hat das einfache Steinsalzgitter NaCl mit Pb-S = 2,97 Å und oktaedrische 6er-Koordination sowohl für Pb wie für S. Die S-Atome bilden eine kubisch-flächenzentrierte dichteste Packung, deren oktaedrische Lücken durch Pb-Atome besetzt sind. Ist ein Sulfosalz $Pb_x\,Me_y$ $(As, Sb, Bi)_z\,S_u$ gegeben, so sind bei ihm (bei Gültigkeit der Hypothese) gewisse Pb-Lagen des PbS durch *Me*, beziehungsweise As, Sb, Bi ersetzt, wobei Deformationen auftreten, so dass die Koordinationszahl von Pb, *Me* und As, Sb, Bi nicht mehr 6 zu sein braucht. Die Hypothese ist naturgemäss am ehesten realisiert zu erwarten, wenn a) der Bleigehalt gross ist, b) *Me* ähnliche Dimensionen wie Pb hat, c) $x+y+z \approx u$ und d) vor allem für die Bi- und Sb-Sulfosalze, weil das Arsen schon sehr viel kleiner als Pb ist. Ausserdem ist keineswegs bei allen Sulfosalzen a priori eine dichteste S-Packung zu erwarten, genau so wenig, wie dies bei den Silikaten für die O-Packung zutrifft.

Es soll nun an Hand der Strukturen einiger Pb-As-Sulfosalze, die — ausser dem Gratonit — in Bern bestimmt worden sind, geprüft werden, in welchem Ausmasse die Hypothese Richtigkeit hat. In Tabelle 5 sind die Dichtewerte einiger Sulfosalze zusammengestellt (vgl. auch KOSTOV, 1964).

Gratonit und Jordanit sind sehr Pb-haltig und haben eine grosse Dichte. Hier ist eine PbS-ähnliche Struktur am ehesten zu erwarten.

Die *Gratonitstruktur* (RÖSCH, 1963), $Pb_9As_4S_{15}$, konnte ausgehend von $[111]_{PbS}$ // c_G ermittelt werden. Die Pb weisen 5er und 6er Koordination

Tabelle 5. *Dichtewerte einiger Sulfosalze*

Bleiglanz	7,58	Marrit	5,82	Lorandit	5,53
Geokronit	6,51	Baumhauerit	5,66	Dufrenoysit	5,53
Jordanit	6,38	Proustit	5,57	Rathit	5,31
Gratonit	6,17	Xanthokon	5,54	Skleroklas	5,07
Pearceit	6,15	Seligmannit	5,54	Hutchinsonit	4,6
Lengenbachit	5,80—5,85				

neben AsS_3-Pyramiden auf. Gratonit ist mit PbS gesetzmässig verwachsen (HELLNER, 1959), was mit seiner Struktur im Einklang steht. Dasselbe gilt für Zinkblende und Jordanit $Pb_{13-14}As_7S_{24}$ (NOWACKI, KUNZ und MARUMO, 1964; schon DESBUISSONS [S. 116] erwähnt, dass der Jordanit oft „intimement lié à des cristaux de blende" sei), bei denen eine orientierte Verwachsung $(111)_Z \,//\, (010)_J$ beobachtet wurde (bei Zinkblende auch S = kubisch dichteste Packung). *Marrit* $PbAgAsS_3$ ist vom Typus Me_3S_3, könnte also sehr wohl eine PbS-ähnliche Struktur aufweisen, was durch die Ähnlichkeit der Gitterkonstanten mit dem Sb-Analogon *Freieslebenit* $PbAgSbS_3$ nahegelegt wird (WUENSCH-NOWACKI, 1963) (Tabelle 6).

Tabelle 6. *Vergleich von Marrit und Freieslebenit*

a_0	7,291 ± 0,008 Å (M)	7,53 Å (F)
b_0	12,68 (5) ± 0,034	12,79
c_0	5,998 ± 0,005	5,88
β_0	91° 13′ ± 2′	92° 14′
RG.	C_{2h}^5—$P\,2_1/a$	C_{2h}^5—$P\,2_1/a$

Lengenbachit $Pb_{34}Ag_{11}Cu_5As_{24}S_{78}$ mit d = 5,80—5,85 und von der Form $Me_{74}S_{78}$ könnte auch zu dieser Gruppe gehören. Die Röntgenaufnahmen deuten in der Tat auf eine PbS-ähnliche Pseudozelle hin. Makroskopisch weist er eigenartig gebogene Formen (vgl. Fig. 3 in NOWACKI, KUNZ und MARUMO, 1964) und zum Teil schöne Anlauffarben auf.

Ein anderes Cu-haltiges Pb-As-Sulfosalz ist der *Seligmannit* $PbCuAsS_3$ (mit dem *Bournonit* $PbCuSbS_3$ isotyp) (HELLNER und LEINEWEBER, 1956, und LEINEWEBER, 1956). Seine Struktur hat Ähnlichkeit mit der des Antimonits (siehe oben). Die Koordinationszahlen von Pb sind 6(+2), beziehungsweise 5(+2+1) mit Pb-S = 2,89—3,23 (3,71) Å, von As 3 mit As-S = 2,16—2,36 Å, beziehungsweise 2,37—2,77 Å (trigonal-pyramidal), und das Cu hat tetraedrisch 4 nächste S-Nachbarn im Abstand 2,25—2,65 Å.

Beim *Baumhauerit* mit $d = 5{,}66$ und *Dufrenoysit* mit $d = 5{,}53$ liegen keine dichtesten oder deformiert dichtesten S-Packungen mehr vor. Die Hypothese von HELLNER (1958) erfasst somit nur Pb-As-Sulfosalze bis zu einer Dichte von etwa 5,8. Von Baumhauerit hat LEBIHAN (1962) eine Strukturbestimmung durchgeführt. Dieser Baumhauerit war zentrosymmetrisch, $Pb_{10}As_{18}S_{36}$. PbS_9- und PbS_7-Polyeder sind mit den AsS_3-Pyramiden zu einem Haufwerk verknüpft. Die letzteren sollen unendliche Ketten $AsS_2 \parallel b$ bilden, was parallel der Streifung der Kristalle wäre. Der von uns untersuchte Baumhauerit (NOWACKI, MARUMO und TAKÉUCHI, 1964) ist azentrisch und von der Zusammensetzung $Pb_{11}As_{17}S_{36}$; Koordinationszahlen von Pb gleich 7, beziehungsweise 9 (= Ecken eines trigonalen Prismas + S-Atome auf den Normalen vom Pb auf die 3 Seitenflächen des Prismas, Fig. 1). Das Wesentliche aber ist, dass *keine un*endlichen As-S-Ketten, sondern nur *endlich grosse* Bruchstücke der Zusammensetzung As_4S_9, beziehungsweise As_3S_7 vorhanden sind.

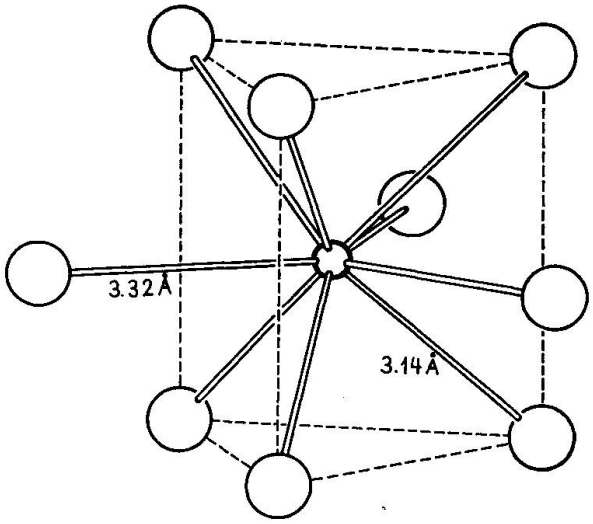

Fig. 1. Neuner-Koordination eines Bleiatomes gegenüber Schwefel, wie sie für die Pb-As-Sulfosalze charakteristisch ist (die Abstände sind Mittelwerte für Rathit-I).

Dufrenoysit $Pb_{16}As_{16}S_{40}$ (NOWACKI, MARUMO und TAKÉUCHI, 1964) ist mit „Rathit I" von LEBIHAN (1962) praktisch identisch. Die Koordination des Pb ist ebenfalls 9 (Fig. 1) und 7, und es sind auch hier keine unendlichen As-S-Ketten, sondern endliche Einheiten von mehreren vereinigten AsS_3-Gruppen vorhanden. — Ein *faseriges* Sulfosalz (überflüssigerweise manchmal „*Sollyit*" genannt) hat sich als uneinheitlich erwiesen; es stellt also keine eigene Mineralart dar, sondern besteht aus drei Phasen:

einer orthorhombischen und aus Dufrenoysit in zwei verschiedenen Orientierungen (NOWACKI, BÜRKI, ITAKA und KUNZ, 1961).

Rathit ist eine äusserst komplexe „Kristallart". Bis jetzt wurden drei verschiedene „Spezies" gefunden (III konnte in unserem Material bisher nicht entdeckt werden):

	a_0	b_0	c_0	β_0	*RG.*
Rathit I	25,16	7,94	8,47 Å	100° 28′	$P\bar{1}$ bzw. $P\,2_1/a$
Rathit II	8,43	70,9	7,91 Å	90°	$P\,2_1$
Rathit III	24,52	7,91	8,43 Å	90°	$P\,2_1$

(I und III vgl. NOWACKI, MARUMO und TAKÉUCHI, 1964). Es sind vier AsS_3-Gruppen zu endlichen Komplexen As_4S_9 vereinigt (mit As-S = 2,25 Å), so dass für die Bleiatome Hohlräume mit der Koordinationszahl 9 (Fig. 1) und 7 entstehen. Rathit I und III bestehen im wesentlichen aus denselben tafeligen Einheiten // (010), nur ihre relative Lage zueinander ist verschieden. In Rathit II sollen neben PbS_9- und PbS_7-Polyedern unendlich lange As-S-Ketten vorkommen (LEBIHAN, 1962).

Am häufigsten tritt im Lengenbach das bleiärmste der Pb-As-Sulfosalze, der *Skleroklas* (oder *Sartorit*) der einfachen Zusammensetzung $PbAs_2S_4$ auf. Seine Struktur hingegen ist keineswegs einfach (NOWACKI, BÜRKI, ITAKA und KUNZ, 1961, und ITAKA und NOWACKI, 1961). Die Röntgenaufnahmen zeigen nämlich ein System von „starken" neben einem System von „schwachen" Reflexen. Die starken Reflexe ergeben eine angenäherte Pseudostruktur von kleiner Zelle, die vollständig bekannt ist [Pb nur in 9er Koordination mit Pb-S = 2,95—3,42 Å, daneben Bruchstücke von As-S-Ketten mit As-S = 3 (2,14—2,56) + 2 (2,92), beziehungsweise 3 (2,36—2,59) + 2 (2,87 Å)]. Die schwachen Reflexe sind sogenannte „Satelliten-Reflexe", wie sie bei komplizierten Überstrukturen und Fehlordnungen auftreten.

Es gibt auch Antimonsulfosalze ohne unendlich lange Sb-S-Ketten, zum Beispiel der *Jamesonit* $Pb_4FeSb_6S_{14}$ (NIIZEKI und BUERGER, 1957b). Dort sind drei SbS_3-Gruppen // [210] zu einer endlichen Einheit Sb_3S_7 vereinigt, welche durch lose Bindungen grössere Einheiten Sb_6S_{14} ergeben. Fe ist von 6 S deformiert-oktaedrisch, die Pb von 7 oder 8 S umgeben.

Kürzlich wurde in Material von Madoc (Ontario, Kanada) *Stibiodufrenoysit* gefunden (JAMBOR, 1962a). Es handelt sich um das Sb-Analogon (mit wenig As) des Dufrenoysit; ebenso *Stibioskleroklas*, $Pb(Sb_{1,33}As_{0,66})S_4$ (JAMBOR, 1962b) und eventuell *Stibiobaumhauerit*. Andererseits kommt dort auch *As-Boulangerit* vor.

Tabelle 7a. *Gitterkonstanten und Raumgruppe von Arsensulfosalzen*

Name	a_0	b_0	c_0	α	β	γ	RG.
Baumhauerit-I (z.)	22,78	8,33	7,90 Å	90°	97° 24′	90°	C_i^1 —$P\,\bar{1}$
Baumhauerit (az.)	22,832	8,367	7,905	90°	97° 30′	90°	C_1^1 —$P\,1$
Baumhauerit-II (z.)	$2 \times 22{,}75_5$	$8{,}30_5$	$7{,}90_2$	90°	97° 30′	90°	C_i^1 —$P\,\bar{1}$
Binnit	~10,2	—	—	—	—	—	T_d^3 —$I\,\bar{4}3m$
Cobaltin	5,61	—	—	—	—	—	T_h^6 —$Pa3$
Dufrenoysit	7,90	25,74	8,37	—	90° 20′	—	C_2^2 —$P\,2_1$
Enargit	6,46	7,43	6,18	—	—	—	C_{2v}^7—Pnm
Geokronit	9,0	31,9	8,5	—	118° 00′	—	C_{2h}^2—$P\,2_1/m$
Gersdorffit	5,72	—	—	—	—	—	T_h^6 —$Pa3$
Gratonit	17,76	—	7,81	—	—	120°	C_{3v}^5—$R\,3m$
			($a_{rho.}$ = 10,54, $\alpha_{rho.}$ = 114° 05′)				
Hatchit	9,27	7,81	8,01	66° 37′	63° 27′	85° 06′	C_1^1 —$P\,1$, C_i^1—$P\,\bar{1}$
Hutchinsonit	10,81	35,36	8,16	—	—	—	D_{2h}^{15}—$Pbca$
Jordanit	8,96	31,92	8,45	—	117° 50′	—	C_{2h}^2—$P\,2_1/m$
Lautit	11,38	3,77	5,46	—	—	—	D_{2h}^{16}—$Pnma$
Lazarevićit	5,28	—	—	—	—	—	T_d^1 —$P\,\bar{4}3m$

Lengenbachit [1])	70,21	11,51	36,92	—	90° 35′	—	C_{2h}^3—$C\,2/m$, C_s^3—Cm, C_2^3—$C\,2$
Lorandit	12,27	11,33	6,11	—	104° 12′	—	C_{2h}^5—$P\,2_1/a$
Luzonit	5,27	—	10,39	—	—	—	D_{2d}^{11}—$I\,\bar{4}2m$
Marrit	7,291	12,68(5)	5,998	—	91° 13′	—	C_{2h}^5—$P\,2_1/a$
Proustit	10,86	—	8,74	—	—	120°	C_{3v}^6—$R\,3c$
			($a_{rho.}$ = 6,91, $\alpha_{rho.}$ = 103° 31′)				
Rathit-I	25,16	7,94	8,47	—	100° 30′	—	C_{2h}^5—$P\,2_1/a$ (C_i^1—$P\,\bar{1}$)
Rathit-II	8,43	70,9	7,91	—	90°	—	C_2^2 —$P\,2_1$
Rathit-III	24,52	7,91	8,43	—	90°	—	C_2^2 —$P\,2_1$
Seligmannit	8,081	8,747	7,636	—	—	—	C_{2v}^7—$Pn2m$
Sinnerit	(3,72	3,70	5,24)	—	—	—	iz.
Skleroklas-I	(19,62	7,89	4,19	—	90°	—	C_{2h}^5—$P\,2_1/n$)
Skleroklas-II	19,4	8,30	7,82	—	—	—	D_2^4 —$P\,2_12_12_1$
Trig. Phase $PbAs_2S_4$	6,9	—	7,19	—	—	120°	D_{3d}^2—$P\,\bar{3}1\,c$, D_3^1—$P\,312$, C_{3v}^4—$P\,31\,c$
Kub. Phase $PbAs_2S_4$	10,6	—	—	—	—	—	T_d^3 —$I\,\bar{4}3m$
Smithit	17,23	7,78	15,19	—	101° 12′	—	C_{2h}^6—$A\,2/a$, C_s^4—Aa
Trechmannit	14,02	—	9,15	—	—	120°	C_{3i}^2—$R\,\bar{3}$, C_3^4—$R\,3$
			($a_{rho.}$ = 8,65, $\alpha_{rho.}$ = 108° 17′)				
Xanthokon	$11,99_2$	$6,26_4$	$17,04_8$	—	110° 45′	—	C_{2h}^6—$C\,2/c$

[1]) F. Marumo (1964), unpubliziert.

Tabelle 7b. *Gitterkonstanten und Raumgruppe von Antimonsulfosalzen*

Name	a_0	b_0	c_0	α	β	γ	RG.
Andorit	12,98	19,15	12 × 4,26	—	—	—	D_{2h}^5—$Pmma$ (?)
Aramayoit	7,78	8,81	8,36	100° 22′	90° 00′	103° 54′	C_i^1 —$P\,\bar{1}$
Berthierit	11,44	14,12	3,76	—	—	—	D_{2h}^{16}—$Pnam$
Boulangerit	(21,14	23,46	4,035	—	—	—	D_{2h}^{16}—$Pbnm$)
Bournonit	8,162	8,711	7,811	—	—	—	C_{2v}^7—$Pn2m$
Chalcostibit (Wolfsbergit)	6,02	14,49	3,79	—	—	—	D_{2h}^{16}—$Pnam$
Diaphorit	15,849	32,089	5,901	—	—	90° 10′	C_{2h}^5—$C\,2_1/a$
Falkmanit	15,67	19,06	4,02	—	91° 50′	—	C_{2h}^5—$P\,2_1/a$ (C_{2h}^4—$P\,2/a$, C_s^2—Pa)
Famatinit (Stibioluzonit)	5,38	—	10,76	—	—	—	D_{2d}^{11}—$I\,\bar{4}2m$
Fizelyit	13,14	19,23	8,72	—	—	—	D_{2h}^{13}—$Pnmm$ (?)
Franckeit	46,94	5,82	17,31	—	94° 40′	—	C_i^1 —$P\,\bar{1}$
Freieslebenit	7,53	12,79	5,88	—	92° 14′	—	C_{2h}^5—$P\,2_1/a$
Füllöppit	13,39	11,69	16,90	—	94° 42′	—	C_{2h}^6—$C\,2/c$
Geokronit	9,0	31,9	8,5	—	118° 00′	—	C_{2h}^2—$P\,2_1/m$
Gudmundit	6,69	10,06	5,94	—	—	—	
Heteromorphit	11,95	8,33	14,21	—	106° 30′	—	
Jamesonit	15,57	18,98	4,03	—	91° 48′	—	C_{2h}^5—$P\,2_1/a$
Kobellit	22,60	34,08	4,02	—	—	—	D_{2h}^{13}—$Pnmm$
Livingstonit	30,25	4,00	21,48	—	104° 12′	—	C_{2h}^6—$A\,2/a$

Meneghinit	11,363	24,057	24 × 4,128	—	—	—	C_{2v}^{7}—$Pn2_1m$
Miargyrit	$12{,}86_2$	$4{,}41_1$	$13{,}22_0$	—	98° 38′	—	C_s^4 —Cc
Nagyagit	12,5	—	30,31	—	—	—	D_{2h}, pseudotetr.
Nakaséit	13,02	19,18	102,24	—	90°	—	monoklin
Owyheeit	22,82	27,20	8,19	—	—	—	
Plagionit	13,4	11,9	19,77	—	107° 13′	—	
Polybasit	26,17	15,11	23,89	—	90° 00′	—	C_{2h}^3—$C\ 2/m$
Pyrargyrit	11,06	—	8,73	—	—	120°	C_{3v}^6—$R\ 3\ c$
			($a_{rho.}$ = 7,01, $\alpha_{rho.}$ = 104° 06′)				
Pyrostilpnit	12,17	15,84	6,24	—	90° 00′	—	C_{2h}^5—$B\ 2_1/c$
Ramdohrit	12,99	19,21	25,74	—	—	—	D_{2h}^5—$Pbmm$ (?)
Robinsonit	16,51	17,62	3,97	96° 04′	96° 22′	91° 21′	C_i^1 —$P\ \bar{1}$, C_1^1—$P\ 1$
Samsonit	10,31	8,07	6,62	—	92° 41′	—	C_{2h}^5—$P\ 2_1/n$
Semseyit	13,51	11,89	24,53	—	105° 45′	—	C_{2h}^6—$C\ 2/c$
Stephanit	7,72	12,34	8,50	—	—	—	C_{2v}^{12}—$Cmc2$
Stibioluzonit	5,38	—	10,76	—	—	—	D_{2d}^{11}—$I\ \bar{4}2m$
Tetraedrit	$10{,}390_8$	—	—	—	—	—	T_d^3 —$I\ \bar{4}3m$
Ullmannit	$5{,}72_4$	—	—	—	—	—	T^4 —$P\ 2_13$
Vrbait	13,38	23,37	11,25	—	—	—	D_{2h}^{18}—$Cmca$
Wolfsbergit	6,02	14,49	3,79	—	—	—	D_{2h}^{16}—$Pnam$
Zinckenit	44,14	—	8,62	—	—	120°	
Mineral Q	19,06	4,11	17,26	—	95° 50′	—	C_{2h}^1—$P\ 2/m$ (?)

Tabelle 7c. *Gitterkonstanten und Raumgruppe von Wismutsulfosalzen*

Name	a_0	b_0	c_0	α	β	γ	RG.
Aikinit	11,65	4,00	11,30	—	—	—	D_{2h}^{16}—$Pnma$
Aramayoit	7,78	8,81	8,36	100° 22′	90° 00′	103° 54′	C_i^1 —$P\,\bar{1}$
Benjaminit	13,34	4,06	20,25	—	104°	—	
Cannizzarit *A*	4,13	4,10	15,5	—	99° 00′	—	C_{2h}^1—$P\,2/m$
B	7,07	4,10	15,5	—	99° 00′	—	C_{2h}^3—$C\,2/m$
Cosalit	19,101	23,913	4,061	—	—	—	D_{2h}^{16}—$Pbnm$
Cuprobismuthit	17,65	3,93	15,24	—	100° 30′	—	C_{2h}^3—$C\,2/m$
Emplektit	6,12	3,89	14,51	—	—	—	D_{2h}^{16}—$Pnma$
Galenobismutit	11,79	14,59	4,10	—	—	—	D_{2h}^{16}—$Pnam$
Giessenit	34,5	38,3	4,08	—	—	—	D_2^4 —$P\,2_12_12_1$ (?)
Hoch-Schapbachit	5,65	—	—	—	—	—	
Kobellit	22,60	34,08	4,02	—	—	—	D_{2h}^{13}—$Pnmm$
Matildit (Schapbachit)	3,945	4,08	5,70	—	—	—	
Parkerit	4,03	5,53	5,73	—	—	—	C_{2v}^1 —$Pmm\,2$ (?)
Pavonit	13,35	4,03	16,34	—	94° 30′	—	
Schapbachit (Matildit)	3,945	4,08	5,70	—	—	—	
Wittichenit	7,68	10,33	6,70	—	—	—	D_2^4 —$P\,2_12_12_1$
ohne Namen	37,5	4,07	41,6	—	96° 48′	—	C_{2h}^3—$C\,2/m$, C_s^3—Cm oder C_2^3—$C\,2$

Tabelle 8. *Abstände und Koordinationszahlen in Sulfosalzen*

Abstände 1. Sphäre		Koordination 1. Sphäre
Pb — S	= 2,77 — 3,56 (As)	$Pb^{VII, VIII, IX}$
	(2,45)— 3,59 (Sb)	$Pb^{VI, VII, VIII}$
	2,84 — 3,35 (Bi)	$Pb^{VI, VIII}$
Fe — S	= 2,22 — 2,66	$Fe^{VI (III, IV}$
Co — S	= $2,3_4$	Co^{VI}
Ni — S	= $2,3_4$	
Cu — S	= 2,21 — 2,76	$Cu^{IV (III)}$
Ag — S	= 2,36 — 2,90	Ag^{II-VI}
Hg — S	= 2,37 — 3,38	Hg^{VI}
As — S	= 2,01 —(2,80)	$As^{III, IV (II)}$
Sb — S	= 2,40 —(2,80)	$Sb^{III, IV}$
Bi — S	= 2,62 — 2,98	$Bi^{III (V)}$
S — S	= 2,07 — 2,10	S^{IV} (in einf. Str.)
Fe — As	= 2,32 — 2,37	
Fe — Sb	= 2,55 — 2,60	
Ni — Sb	= 2,57	
Cu — As	= 2,42	
As — As	= 2,50	

Als Beispiel für ein *Wismutsulfosalz* sei der *Galenobismutit* $PbBi_2S_4$ genannt (Iitaka und Nowacki, 1962). Die Zusammensetzung ist derjenigen von Skleroklas $PbAs_2S_4$ und *Berthierit* $FeSb_2S_4$ analog. Die Strukturen zeigen gewisse ähnliche Züge; sie sind aber nicht isotyp. Durch die genaue Strukturanalyse war es möglich, die Pb-Lagen mit den grösseren Abständen zu den S (2,85—3,21) gegenüber den Bi-Lagen (mit Bi-S = 2,63—2,79) zu unterscheiden, obschon sich die beiden Elemente nur um *ein* Elektron unterscheiden (Pb = 82, Bi = 83) und daher die Röntgenstrahlen praktisch im selben Masse streuen. Die Bindung Bi-S ist stark kovalent, denn $R(Bi^{+3}) + R(S^{-2}) = 1,20 + 1,82$ wäre $= 3,02$, während 2,63—2,79 beobachtet wurde. Es sind unendliche Doppelketten BiS, welche im Gegensatz zum Skleroklas und Berthierit eine Schicht // (010) bilden, vorhanden.

Die Ag- und Tl-As-Sulfosalze sind wenig untersucht. Von Hatchit, $Ag_xCu_yPb_zTl_uAs_vS_w$ und von Trechmannit $AgAsS_2$ wurden Gitterkonstanten und Symmetriegruppe ermittelt (Nowacki und Kunz, 1961). Die Strukturbestimmung des *Lorandit* $TlAsS_2$ (Zemann und Zemann, 1959) bedarf vielleicht einer Verfeinerung. Kürzlich erschienen Mitteilungen der vollständigen Strukturbestimmungen von *Miaryrit* $AgSbS_2$ (Knowles, 1964) und *Smithit* $AgAsS_2$ (Hellner-Burzlaff, 1964). Der von uns vollständig untersuchte *Hutchinsonit* (Takéuchi, Ghose

Tabelle 9. *Verzeichnis von im Lengenbach gefundenen Mineralien*

Oxyde
[Ilmenit]
Quarz
Rutil

Karbonate
[Aragonit][6])
Calcit
Cerussit[1])
Dolomit
Malachit
Siderit[1])

Phosphate
Apatit[1])
Hamlinit

Sulfate
Baryt

Silikate
Adular
Albit
Celsian
Feldspat
Fuchsit
Hyalophan
Muskowit
Phlogopit
Prehnit mit Zeolith[4])
Skapolith[1])
Talk
Turmalin

Sulfide
Auripigment
Bleiglanz
Markasit[3])
Rho. Molybdänglanz (3 *R*)[1])
Pyrit
Realgar
Wurtzit (2*H*)[2])
Zinkblende

Sulfosalze
Arsenkies
°Baumhauerit
Binnit (Tennantit)
(°?) Dufrenoysit
Fahlerz
°Faseriges Sulfosalz
°Hatchit
Hutchinsonit
Jordanit
°Lengenbachit
°[Liveingit]
°Marrit[5])
Proustit
°Rathit
Seligmannit
°Sinnerit
°Skleroklas (Sartorit)
°Smithit
°Trechmannit
Xanthokon[2])

° Bedeutet: bis jetzt ausschliesslich im Lengenbach gefunden.

[1]) Erstmalig von S. Graeser im Lengenbach gefunden (Graeser-Stalder, 1964).

[2]) *Wurtzit* und *Xanthokon* wohl überhaupt für die Schweiz neu (Nowacki-Kunz-Marumo, 1964).

[3]) *Markasit* neu für Lengenbach (Nowacki-Wuensch-Kunz, 1964).

[4]) *Prehnit* mit *Zeolith:* kleines bläuliches radialstrahliges Aggregat (L 553). Die Pulveraufnahme (H. Huber) zeigt die Hauptlinien des Prehnit; daneben noch andere, die wohl einem Zeolith zukommen; neu für Lengenbach [bei Desbuissons (p. 169) nur von der Geisspfad-Region].

[5]) *Marrit:* im Jahre 1963 zum ersten Mal wiedergefunden und röntgenographisch identifiziert (Wuensch-Nowacki, 1963, und Nowacki-Kunz-Marumo, 1964).

[6]) *Aragonit* (Desbuissons, p. 183/84) von uns im Lengenbach bis jetzt nicht gefunden; ebenso nicht Ilmenit (Bader, 1934) und Liveingit (?).

und Nowacki, 1964, 1965) erwies sich als fast reines Thallium-Blei-Arsensulfid. Seine Struktur weist *A*- und *B*-Gebiete // (010) auf. Die *A*-Gebiete bestehen aus unendlichen Spiralketten der Zusammensetzung As_4S_8 (ähnlich denen im Lorandit); die *B*-Gebiete bilden ein deformiertes PbS-Gitter. Die ideale chemische Zusammensetzung ist $(Tl, Pb)_2As_5S_9$. Hutchinsonit ist am (Pb, Tl)-ärmsten und am As-reichsten (Tab. 2).

Die Tabellen 7 (a, b, c) geben eine Zusammenstellung der Gitterkon-

stanten und Raumgruppen von As-, Sb- und Bi-Sulfosalzen, welche für Identifizierungszwecke nützlich ist [( ) bedeutet Pseudozelle].

In Tabelle 8 sind die wichtigsten Abstände und die wichtigsten Koordinationszahlen (II bis IX) zusammengestellt worden. Bei As, Sb und Bi bedeutet III eine trigonal-pyramidale Koordination; bei Cu eine planare. IV ist eine tetraedrische oder deformiert-tetraedrische Koordination, VI eine oktaedrische oder deformiert-oktaedrische; VII und VIII sind unregelmässig und IX die schon besprochene der Fig. 2. Seltene Koordinationen sind in ( ) gesetzt.

In zinkblendeähnlichen Strukturen kommen auch (Cu-As)- und (As-As)-, in pyritähnlichen (Fe-As)-, (Fe-Sb)- und (Ni-Sb)-Abstände vor.

Allgemein kann ein Sulfosalz als ein Haufwerk von mehr oder weniger regelmässigen Metall-Schwefel-Polyedern, welche durch endliche oder unendliche As-, Sb- oder BiS_3-Pyramidengruppen untereinander verknüpft sind, bezeichnet werden; zum Teil, aber nur zum Teil sind PbS- oder Sb_2S_3-ähnliche Bereiche vorhanden.

Bei den As-Sulfosalzen herrschen die endlichen Gruppen vor; Blei in 9er Koordination ist charakteristisch.

Tabelle 9 enthält ein Verzeichnis wichtiger, bis jetzt im Lengenbach gefundener Mineralien. In den Anmerkungen dazu ist auf einige für die

Tabelle 10. *Chemische Formeln einiger Sulfide und Sulfosalze* (Stand Mai 1964)

Aikinit $CuPbBiS_3$
Andorit $AgPbSb_3S_6$
Antimonit Sb_2S_3
Aramayoit $Ag(Sb, Bi)S_2$
Arsenboulangerit
Arsenkies FeAsS
Arsensulvanit $Cu_3(As, V)S_4$
Auripigment As_2S_3
Baumhauerit (azentrisch) $Pb_{11}As_{17}S_{36}$
Baumhauerit (zentrisch) $Pb_{10}As_{18}S_{36}$
Benjaminit $(Ag, Cu)_2Pb_2Bi_4S_9$ (?)
Berthierit $FeSb_2S_4$
Binnit (Tennantit) $(Cu, Fe)_{12}As_4S_{13}$
Bismuthinit Bi_2S_3
Bismutjamesonit $Pb(Bi, Sb)_2S_4$ (Sakharovait)
Bleiglanz PbS
Bonchevit $PbBi_4S_7$
Boulangerit $Pb_5Sb_4S_{11}$
Bournonit $CuPbAsS_3$
Bursait $Pb_5Bi_4S_{11}$ (?)
Cannizzarit $Pb_3Bi_5S_{11}$ (?)
Chalcostibit (Wolfsbergit) $CuSbS_2$
Cobaltin CoAsS
Colusit $Cu_3(Fe, As, Sn)S_4$
Cosalit $Pb_2Bi_2S_5$
Cuprobismuthit $CuBiS_3$
Danait (Glaukodot) (Co, Fe)AsS
Diaphorit $Ag_3Pb_2Sb_3S_8$
Dufrenoysit $Pb_{16}As_{16}S_{40}$
Emplektit $CuBiS_2$
Enargit Cu_3AsS_4
Epigenit $Cu_4Fe_3As_2S_{10}$ (?)
Falkmanit $Pb_3Sb_2S_6$

Famatinit (Stibioluzonit) Cu_3SbS_4
Fizelyit $AgPb_4Sb_5S_{12}$ (?)
Franckeit $Pb_5Sn_3Sb_2S_{14}$
Freieslebenit $AgPbSbS_3$
Füllöppit $Pb_3Sb_8S_{15}$
Galenobismuthit $PbBi_2S_4$
Geokronit $Pb_5(As, Sb)_2S_8$ (variabel)
Gersdorffit NiAsS
Giessenit $Cu_xPb_ySb_zBi_uS_v$ (nahe an $Pb_8Bi_6S_{17}$)
Gladit $CuPbBi_5S_9$
Glaukodot (Co, Fe)AsS
Gratonit $Pb_9As_4S_{15}$
Gudmundit FeSbS
Hammarit $Cu_2Pb_2Bi_4S_9$
Hatchit $Ag_xCu_yPb_zTl_uAs_vS_w$
Heteromorphit $Pb_{11}Sb_{12}S_{29}$ (?)
Hoch-Schapbachit $AgBiS_2$
Hutchinsonit $(Tl, Pb)_{16}As_{40}S_{72}$ (Ag variabel)
Jamesonit $FePb_4Sb_6S_{14}$
Jordanit $Pb_{13-14}As_7S_{24}$ (?)
Kallilith Ni(Sb, Bi)S
Kobellit $Pb_6Sb_2Bi_4S_{15}$
Korynit Ni(As, Sb)S
Kylindrit $Pb_6Sn_6Sb_2S_{21}$ (?)
Lautit CuAsS
Lazarevićit Cu_3AsS_4
Lengenbachit $Ag_{11}Cu_5Pb_{34}As_{24}S_{78}$
Lindströmit $CuPbBi_3S_6$
Liveingit ?
Livingstonit $HgSb_4S_8$
Lorandit $TlAsS_2$
Luzonit Cu_3AsS_4
Markasit FeS_2
Marrit $AgPbAsS_3$
Matildit (Schapbachit) $AgBiS_2$
Meneghinit $CuPb_{13}Sb_7S_{24}$
Miargyrit $AgSbS_2$
Molybdänit MoS_2
Nagyagit $Au_2Pb_{14}Sb_3Te_7S_{17}$ (?)
Nakaséit $Ag_3CuPb_4Sb_{12}S_{24}$
Owyheeit $Ag_2Pb_5Sb_6S_{15}$
Parkerit $Ni_3Bi_2S_2$
Pavonit $AgBi_3S_5$
Pearceit $(Ag, Cu)_{16}As_2S_{11}$
Plagionit $Pb_5Sb_8S_{17}$
Platynit $Pb_4Bi_7Se_7S_4$
Polybasit $(Ag, Cu)_{16}Sb_2S_{11}$
Proustit Ag_3AsS_3
Pyrargyrit Ag_3SbS_3
Pyrit FeS_2
Pyrostilpnit Ag_3SbS_3
Ramdohrit $Ag_2Pb_3Sb_5S_9$
Rathit-I $Pb_{11}TlAs_{20}S_{40}$
Rathit-II $Pb_9As_{13}S_{28}$
Rathit-III $Pb_{12}As_{20}S_{40}$
Realgar AsS
Rezbanyit (Cu, Pb, Bi, S)
Robinsonit $Pb_7Sb_{12}S_{25}$
Roveredit $Pb_5As_6S_{14}$ (?)
Samsonit $Ag_4MnSb_2S_6$
Sakharovait (Bismutojamesonit) nahe (Pb, Fe) $(Bi, Sb)_2S_4$
Sartorit (Skleroklas) $(Pb, Tl)As_2S_4$
Schapbachit (Matildit) $AgBiS_2$
Schirmerit $Ag_4PbBi_4S_9$
Seligmannit $CuPbAsS_3$
Semseyit $Pb_9Sb_8S_{21}$
Sinnerit $Cu_{1,4}As_{0,9}S_{2,0}$
Skleroklas (Sartorit) $(Pb, Tl)As_2S_4$
Smithit $AgAsS_2$
Stephanit Ag_5SbS_4
Stibiobaumhauerit
Stibiodufrenoysit $Pb_2(As, Sb)_2S_5$
Stibioenargit Cu_3SbS_4
Stibioluzonit Cu_3SbS_4
Stibioskleroklas $PbAs_{0,66}Sb_{1,33}S_4$
Tapalpit $Ag_3Bi(S, Te)_3$ (?)
Tennantit (Binnit) $(Cu, Fe)_{12}As_4S_{13}$
Tetraedrit $(Cu, Fe)_{12}Sb_4S_{13}$
Trechmannit $AgAsS_2$
Ullmannit NiSbS
Ustarasit $PbBi_6S_{10}$
Vrbait $TlAs_2SbS_5$
Weibullit $PbBi_2SSe_3$
Willyamit (Co, Ni)SbS
Wittichenit Cu_3BiS_3
Wolfachit (Korynit) Ni(As, Sb)S
Wolfsbergit (Chalcostibit) $CuSbS_2$
Wurtzit ZnS
Xanthokon Ag_3AsS_3
Zinckenit $Pb_6Sb_{14}S_{27}$ (?)
Zinkblende ZnS
ohne Namen $(Cu, Ag)_2Pb_7Bi_6S_{17}$
Mineral Q $(Fe, Cu, Sb, Pb, Ag)_xS_y$

Schweiz, beziehungsweise den Lengenbach neue Mineralarten hingewiesen.

In Tabelle 10 schliesslich sind die chemischen Formeln der wichtigsten Sulfosalze (und einiger Sulfide) in alphabetischer Reihenfolge angeführt.

Über die Geschichte der Ausbeutung und Wiedereröffnung der Lengenbachgrube vergleiche zum Beispiel die Veröffentlichungen von NOWACKI (1960, 1963) oder von NICKEL (und SCHALLER) (1960, 1961, 1963; letztere enthalten auch viele morphologische Messungen.

Mein bester Dank gilt den bisherigen und jetzigen Mitarbeitern auf dem Gebiet der Sulfosalze, den Herren Drs. H. BÜRKI, S. GHOSE, Prof. Y. IITAKA, cand. phil. V. KUNZ, Dr. F. MARUMO, Profs. Y. TAKÉUCHI und B. J. WUENSCH; ferner Frau Y. BÄRTSCHI, Fräulein M. MEIER und Herrn A. KORMANN für photographische Hilfe. Die HH. Profs. E. NICKEL (Fribourg), L. BERRY (Ontario), Dr. G. F. CLARINGBULL (London) und das Naturhistorische Museum Bern (Dr. F. KÜENZI, Dr. H. ADRIAN) haben uns in dankenswerter Weise Material zur Verfügung gestellt. Das Bureau de Recherches Géologiques et Minières in Paris, das Institut de Recherches Sidérurgiques in Paris, das Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg, das Euratom (Abteilung Metallurgie und Keramik) in Ispra und die Applied Research Laboratories in Glendale (Calif.) haben in höchst uneigennütziger Weise mehrere quantitative elektronische Mikroanalysen für uns ausgeführt, ohne die wir nicht hätten weiterforschen können. Herr Strahler J. IMHOF (Binn), Konzessionär der Lengenbachgrube, stellt diese der Arbeitsgemeinschaft zur Verfügung und widmet die Sommermonate ihrer Ausbeutung. Herr Dr. S. GRAESER und Herr J. IMHOF führten eine erste Bestimmung der gefundenen Mineralien aus. Den Mitgliedern der Arbeitsgemeinschaft danken wir für gegenseitige Unterstützung verbindlichst. Dem Schweizerischen Nationalfonds und der Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, der Bernischen Hochschulstiftung und der Stiftung Entwicklungsfonds seltene Metalle sind wir für Unterstützung zu Dank verpflichtet. Schliesslich haben uns in dankenswerter Weise verschiedene private Firmen Mittel für die Wiederausbeutung der Lengenbachgrube zur Verfügung gestellt.

Literatur

AMSTUTZ, G. C., RAMDOHR, P. and DE LAS CASAS, F. (1957): A new low temperature mineral of hydrothermal origin from Cerro de Pasco. Bol. Soc. Geol. Peru **32**, 25—33.

ARZRUNI, A. (1878): Kristallographisch-chemische Untersuchung einiger Arsenkiese. Z. Krist. **2**, 430—444.

BADER, H. (1934): Beitrag zur Kenntnis der Gesteine und Minerallagerstätten des Binnentales. Schweiz. Min. Petr. Mitt. **14**, 319—441.

BÉLAND, R. (1948): Synthesis of some sulpharsenites of silver in alkali sulphide solutions. Econ. Geol. **43**, 119—132.

BERRY, L. G. (1943): Studies of mineral sulpho-salts: VII — A systematic arrangement on the basis of cell dimensions. Univ. Toronto Studies, Geol. Ser., No. **48**, 9—30.

Bokiĭ, G. B. (1961): Kristallokhimija sulfidow, arsenidow i jkh analogow. Sb. Tr. Geol. Fak. Mosk. Univ. (k XXI Sessii Mezhdunar. Geol. Kongr.), S. 143—153 [C. A. **57**, 8014a].

Bokiĭ, G. B. i. Romanowa, E. M. (1961): O mnogogrannikakh w strukturakh slozhnikh sulfoarsenidow. Krist. **6**, 869—871 [Amer. Trl.: Polyhedra in the structures of sulfoarsenides, Cryst. **6** (1962) 701—703].

Castaing, R. (1960): Electron probe microanalysis. In: Advances in Electronics and Electron Physics. Vol. XIII, pp. 317—386. Academic Press, N. Y.

Dana, E. S., Palache, Ch., Berman, H. and Frondel, C. (1944): The system of mineralogy. Vol. I. 7th ed. J. Wiley, N. Y.

Desbuissons, L. (1909): La Vallée de Binn. Bridel, Lausanne.

Drummond, A. D., Trotter, J. and Thompson, R. M. (1962): Sulphosalts from Alice Arm, British Columbia. Canad. Min. **7**, 338.

Engelmann, Th. (1877): Über den Dolomit des Binnenthales und seine Mineralien, verglichen mit dem von Campo longo. Inaug.-Diss. Univ. Bern; 32 S. — Ref. von A. Arzruni in Z. Krist. **2** (1877) 311—312.

Goldschmidt, V. (1923): Atlas der Krystallformen. Tafeln, Bd. IX. Winters, Heidelberg.

Graeser, St. (1963): Giessenit — ein neues Pb-Bi-Sulfosalz aus dem Dolomit des Binnatales. Schweiz. Min. Petr. Mitt. **43**, 471—478.

— (1964a): Über Funde der neuen rhomboedrischen MoS_2-Modifikation (Molybdänit-3R) und von Tungstenit in den Alpen. Schweiz. Min. Petr. Mitt. **44**, 121—128.

— (1964b): Die Mineralfundstellen im Dolomit des Binnatales. Inaug.-Diss. Univ. Bern.

Graeser, St., Stalder, H. A. (1964): Bericht des Vereins des Naturhistorischen Museums Bern für 1963. Tätigkeitsbericht der „Bernischen Arbeitsgemeinschaft Lengenbach" (seit 1963 „Arbeitsgemeinschaft Lengenbach") 1958—1963. Mitt. Natf. Ges. Bern [N. F.] **21**, XLVII—LIII.

Harker, D. (1936): The application of the threedimensional Patterson method and the crystal structure of proustite, Ag_3AsS_3, and pyrargyrite, Ag_3SbS_3. J. chem. Physics **4**, 381—390.

Hellner, E. (1958a): Über ein strukturelles Einteilungsprinzip für sulfidische Erze. Naturw. **45**, 38. — (1958b): A structural scheme for sulfide minerals. J. Geol. **66**, 503—525.

— (1959): An intergrowth between galena and gratonite ($Pb_9As_4S_{15}$). J. Geol. **67**, 473—475.

Hellner, E. und Burzlaff, H. (1964): Die Struktur des Smithits. Naturw. **51**, 35—36.

Hellner, E. und Leineweber, G. (1956): Über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze. I. Zur Struktur des Bournonits, $CuPbSbS_3$, und Seligmannits, $CuPbAsS_3$. Z. Krist. **107**, 150—154.

Hiller, J.-E. (1940): Versuch einer Klassifikation der Sulfide nach strukturellen Gesichtspunkten. Z. Krist. **102**, 353—376.

Hocart, R. (1937): Schéma structural de la proustite et de la pyrargyrite. C. R. Acad. Sci. Paris **205**, 68—70.

Hofmann, W. (1935): Ergebnisse der Strukturbestimmung komplexer Sulfide. Z. Krist. **92**, 161—185.

ITAKA, Y. and NOWACKI, W. (1961): A refinement of the pseudo crystal structure of scleroclase $PbAs_2S_4$. Acta Cryst. **14**, 1291—1292.

— (1962): A redetermination of the crystal structure of galenobismutite, $PbBi_2S_4$. Acta Cryst. **15**, 691—698.

ITO, T. and MURAOKA, H. (1960): Nakaséite, an andorite-like new mineral. Z. Krist. **113**, 94—98.

JAMBOR, J. L. (1962a): Sulphosalts from Madoc, Ontario. Canad. Min. **7**, 339—340.

— (1962b): Briefliche Mitteilung.

KNOWLES, CH. R. (1964): A redetermination of the structure of miargyrite, $AgSbS_2$. Acta Cryst. **71**, 847—851.

KNOWLES, C. R. and SMITH, J. V. (1963): Crystal structure of miargyrite and analcime. Abstr. Ann. Meeting Miner. Soc. America, Nov. 17—20, **1963**, New York, p. 93A.

KOSTOV, I. (1958): Bonchevite, $PbBi_4S_7$, a new mineral. Min. Mag. **31**, 821—828.

— (1964): On isomorphism amongst minerals of the group of sulpho-salts. In: H. M. BATTEY and S. I. TOMKEIEFF, ed., Aspects of Theoretical Mineralogy in the U.S.S.R. Pergamon Press, London, pp. 293—300.

LE BIHAN, M.-Th. (1962): Etude structurale de quelques sulfures de plomb et d'arsénic naturels du gisement de Binn. Bull. Soc. Franç. Min. Crist. **85**, 15—47.

— (1962): Njekotorie soobrazhenija o strukturakh sulfidow mischjaka i swinza (Considérations structurales sur quelques sulfures d'arsénic et de plomb). J. Strukturchemie **3**, 718—720.

LEINEWEBER, G. (1956): Struktur-Analyse des Bournonits und Seligmannits mit Hilfe der Superpositions-Methoden. Z. Krist. **108**, 161—184.

MARUMO, F. and NOWACKI, W. (1964): The crystal structure of lautite and of sinnerite, a new mineral from the Lengenbach quarry. Schweiz. Min. Petr. Mitt. **44**, 439—454.

NICKEL, E. (1963): Prinzip der Formenentwicklung am Binnit (Studien V). N. Jb. Min. Abh. **100**, 282—292.

NICKEL, E. und NICKEL, E. und SCHALLER, I. (1960, publ. 1962): Die Mineralparagenese des Lengenbachs im Binnental. Bull. Soc. Fribourg. Sci. Nat. **50**, 7—206.

NICKEL, E. und SCHALLER, I. (1962): Studien am Binnit vom Lengenbach (Binnental) (Studien IV und VI). Bull. Soc. Fribourg. Sci. Nat. **52**, 15—40.

— (1963): Die Formenwelt des Binnit (Studien VII). Schweiz. Min. Petr. Mitt. **43**, 413—434.

NIIZEKI, N. and BUERGER, M. J. (1957a): The crystal structure of livingstonite, $HgSb_4S_8$. Z. Krist. **109**, 129—157.

— (1957b): The crystal structure of jamesonite, $FePb_4Sb_6S_{14}$. Z. Krist. **109**, 161—183.

NOWACKI, W. (1960): Die Neuerschliessung der Mineralfundstelle Lengenbach (Binnatal, Kt. Wallis). Mitt. Natf. Ges. Bern (N. F.) **18**, 35—43. — Urner Mineralien-Freund **1** (1963) 115—119.

NOWACKI, W. und BAHEZRE, C. (1963): Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einiger Sulfosalze aus dem Lengenbach (Binnatal, Kt. Wallis) mit Hilfe der elektronischen Mikrosonde. Schweiz. Min. Petr. Mitt. **43**, 407—411 (Parker-Festschrift).

NOWACKI, W., BÜRKI, H., IITAKA, Y. and KUNZ, V. (1961): Structural investigations on sulfosalts from the Lengenbach, Binn Valley (Ct. Wallis). Part 2. Schweiz. Min. Petr. Mitt. **41**, 103—116.

NOWACKI, W. und KUNZ, V. (1959): Untersuchungen an Sulfosalzen. 1. Pulverdiagramme einiger Sulfosalze aus dem Lengenbach (Binnatal). Chimia **13**, 294—297.

— (1961): Gitterkonstanten und Raumgruppe von Hatchit und Trechmannit. N. Jb. Min. Mh. S. 94—95.

NOWACKI, W., KUNZ, V. und MARUMO, F. (1964): Über einige Mineralstufen aus dem Lengenbach (Binnatal). Schweiz. Min. Petr. Mitt. **44**, 129—132.

NOWACKI, W., MARUMO, F. und TAKÉUCHI, Y. (1964): Untersuchungen an Sulfiden aus dem Binnatal (Kt. Wallis, Schweiz). Schweiz. Min. Petr. Mitt. **44**, 5—9.

RÖSCH, H. (1963): Zur Kristallstruktur des Gratonits-$9PbS \cdot 2As_2S_3$. N. Jb. Min., Abh. **99**, 307—337.

RÖSCH, H. und HELLNER, E. (1959): Hydrothermale Untersuchung am System $PbSAs_2S_3$. Naturw. **46**, 72.

SCHALLER, I. (1961, publ. 1962): Die Binnite vom Lengenbach. Bull. Soc. Fribourg. Sci. Natl. **51**, 167—222.

SCHALLER, I. und NICKEL, E. (1963): Winkelmessung und Flächensicherung an Binniten. Der Aufschluss **14**, 29—36.

SCLAR, CH. B. and DROVENIK, M. (1960): Lazarevićite, a new cubic copper-arsenic sulfide from Bor, Jugoslavia. Bull. Geol. Soc. America **71**, 1970 (Abstract).

SØRENSEN, A. H. (1963): A re-examination of some suggested mechanisms for remobilization of sulfide orebodies. Econ. Geol. **58**, 1071—1088.

STRUNZ, H. (1957): Mineralogische Tabellen. Akad. Verlagsges., Geest u. Portig K.-G., Leipzig.

TAKÉUCHI, Y. (1957): The absolute structure of ullmanite, NiSbS. Miner. J. (Japan) **2**, 90—102.

TAKÉUCHI, Y., GHOSE, S. and NOWACKI, W. (1964): The crystal structure of the thalliumlead sulfosalt hutchinsonite. Chimia **18**, 215—217.

— (1965): The crystal structure of hutchinsonite, $(Tl, Pb)_2As_5S_9$ (in press).

TAKÉUCHI, Y. and NOWACKI, W. (1964): Detailed crystal structure of rhombohedral MoS_2 and systematic deduction of possible polytypes of molybdenite. Schweiz. Min. Petr. Mitt. **44**, 105—120.

TOULMIN, P., 3D (1963): Proustite-pyrargyrite sold solutions. Amer. Min. **48**, 725—736.

WUENSCH, B. J. (1963): Confirmation of the crystal structure of tetrahedrite, $Cu_{12}Sb_4S_{13}$. Science **141**, 804—805. — The crystal structure of tetrahedrite. Z. Krist. **119**, 437—453 (1964).

WUENSCH, B. J. und NOWACKI, W. (1963): Zur Kristallchemie des Sulfosalzes Marrit. Chimia **17**, 381—382.

YUND, R. A. (1962): The system Ni-As-S: phase relations and mineralogical significance. Amer. J. Sci. **260**, 761—782.

ZEMANN, A. und ZEMANN, J. (1959): Zur Kenntnis der Kristallstruktur von Lorandit, $TlAsS_2$. Acta Cryst. **12**, 1002—1006.

Manuskript eingegangen am 6. Mai 1964.