

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, 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, 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: $R_{[010]} = 0.10$; $R_{[001]} = 0.17$.

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, $(\text{Cu, Fe})_{12}(\text{AsS}_3)_4\text{S}_{0-1}$ (Machatschki, 1928; Pauling & Neumann, 1934). Für die AsS_3 -Gruppe wurde dabei eine trigonal-pyramidale Gestalt mit $\text{As-S} = 2,21 \text{ \AA}$ und $\angle \text{S-As-S} = 103^\circ$ gefunden. Diese 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 As_xS_y -Verbindungen enthalten, in welchen AsS_3 -Pyramiden über die Schwefel zu grösseren Einheiten verknüpft sind. Tatsächlich ist Auripigment, As_2S_3 , nach diesem Prinzip aufgebaut, wobei die AsS_3 -Gruppen über alle Schwefelatome zu Schichten ${}_{\infty}[\text{As}_3^{[3]}\text{S}_3]$ verbunden sind (Ito, 1950). Realgar, As_4S_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 MeAsS_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:

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

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 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. 20μ Durchmesser und ca. 60μ Länge gesammelt. Es wurden Serien von Aufnahmen mit multiplen Belichtungszeiten um $[010]$ (Weissenberg-Äquatoraufnahmen, Cu-Strlg.) 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 $Tl_2As_2S_4$

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

Tabelle 3. Vergleich von F_c und F_o der $hk0$ -Reflexe bezogen auf $Tl_2As_2S_4$

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	+29,7	30,2	54	-5,8	(7,2)	17	-3,7	(8,1)	111	-32,4	30,8
121	+5,4	(9,2)	64	-14,3	(7,6)	27	-50,6	54,4	211	+4,1	(9,2)
			74	-7,6	(7,7)	37	+3,8	(8,2)	311	+1,0	(9,2)
12	-12,3	(4,5)	84	+0,4	(8,2)	47	-44,1	48,2	411	+6,0	(9,2)
22	-25,3	16,4	94	+5,0	(8,5)	57	+27,7	19,9	511	+17,0	(9,2)
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

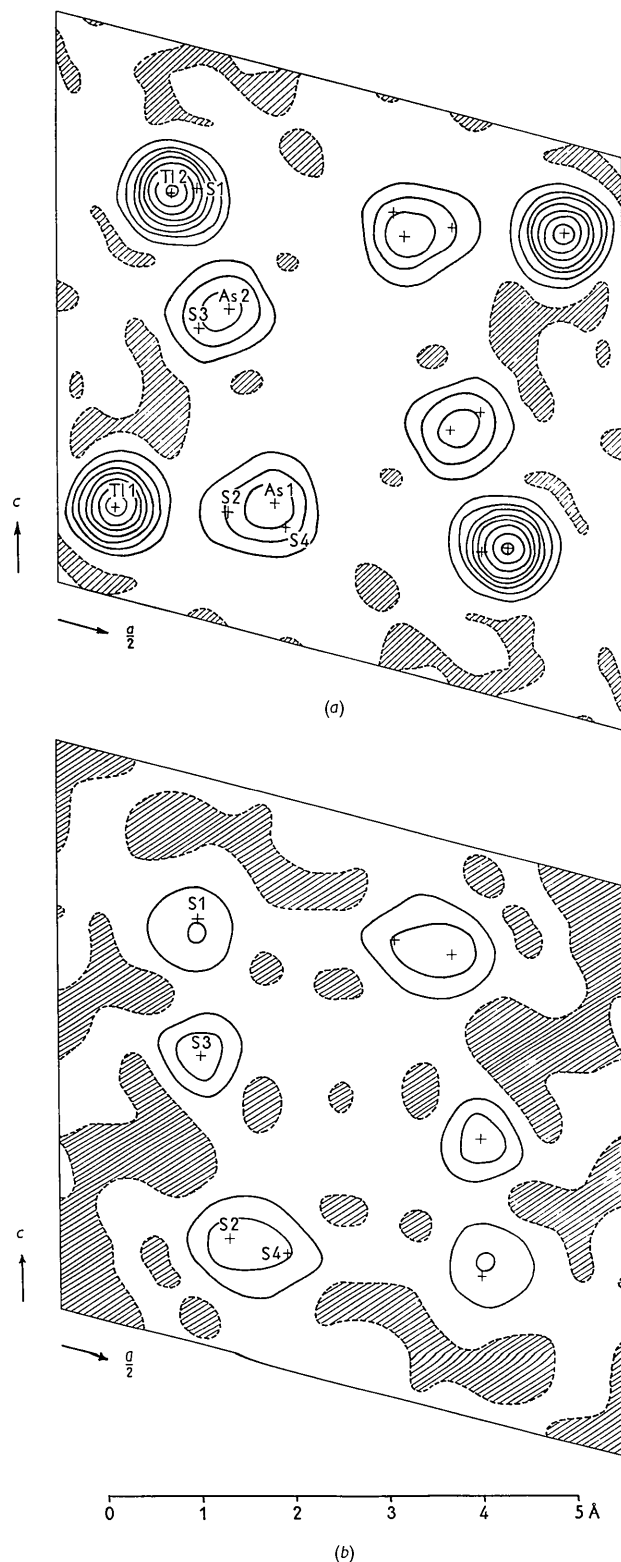


Fig. 1. (a) Fourierprojektion parallel [010]. Höhenschichtlinien von 20 zu 20 e.Å⁻². (b) ($F_o - F_c$ (Tl, As))-Projektion parallel [010]. Höhenschichtlinien von 10 zu 10 e.Å⁻². In beiden Projektionen ist F_{000} theoretisch eingeführt.

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 Zuverlässigkeitszahlen 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 ₀	0,13 ₃	0,17 ₆	0,28 ₂
S(1)	0,13 ₃	0,15 ₀	0,20 ₇	0,31 ₉
S(2)	0,13 ₇	0,17 ₁	0,18 ₁	0,28 ₅
S(3)	0,14 ₆	0,17 ₃	0,16 ₄	0,27 ₅
S(4)	0,13 ₁	0,16 ₄	0,16 ₇	0,28 ₀
S(1) bis S(4)	0,20 ₀	0,23 ₃	0,20 ₃	0,32 ₅

Gebiete scheinbar negativer Elektronendichte sind schraffiert.

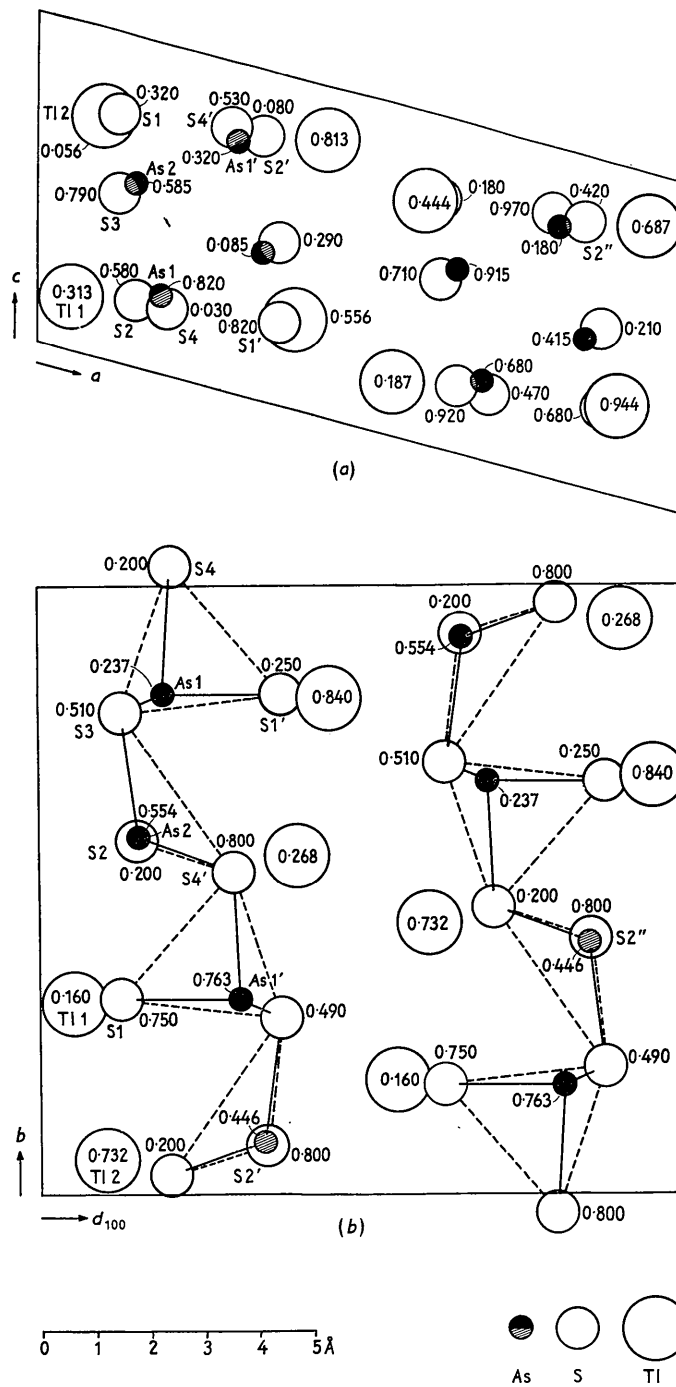


Fig. 2. Projektion der Atomschwerpunkte (a) parallel [010] und (b) parallel [001]. Mit Buchstaben bezeichnet sind alle Atome, die bei der Abstands- und Winkelberechnung verwendet wurden. In (b) sind die As-S Bindungen ausgezogen, die Ergänzungen zu den As-S₃ Pyramiden strichliert gezeichnet.

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 ($\sum |F_{o, \text{beob.}}| = 1745$, $\sum |F_{o, \text{nicht beob.}}| = 568$). 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 kristalchemischen 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 AsS₂-Ketten parallel [010], wobei die Identitätsperiode vier Kettenglieder enthält. Die Ketten sind spiralgewunden; entsprechend der Raumgruppe wechseln Rechts- und Linksspiralen miteinander ab. Die unregelmässig koordinierten Tl-Atome verknüpfen die AsS₂-Ketten seitlich miteinander. Die kristalchemische Formel lautet damit in der Schreibweise von Machatschki (1947) $\frac{1}{\infty} \text{Tl}[\text{As}^{[3]}\text{S}_2]m$. 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 ₃ -Pyramide um As(1):			
As(1)-S(1)'	2,2 ₅ Å	∠ S(1)'-As(1)-S(3)	123°
As(1)-S(3)	2,0 ₅	∠ S(1)'-As(1)-S(4)	86
As(1)-S(4)	2,3 ₉	∠ S(3)-As(1)-S(4)	106
Mittelwert	2,2 ₃ Å	Mittelwert	105°
S(1)'-S(3)	3,8 ₀ Å		
S(1)'-S(4)	3,1 ₇		
S(3)-S(4)	3,5 ₆		
Mittelwert	3,5 ₁ Å		
AsS ₃ -Pyramide um As(2):			
As(2)-S(2)	2,1 ₆ Å	∠ S(2)-As(2)-S(4)'	119°
As(2)-S(4)'	2,1 ₅	∠ S(2)-As(2)-S(3)	88
As(2)-S(3)	2,3 ₅	∠ S(3)-As(2)-S(4)'	116
Mittelwert	2,3 ₃ Å	Mittelwert	108°
S(2)-S(4)'	3,7 ₂ Å		
S(2)-S(3)	3,1 ₁		
S(3)-S(4)'	3,8 ₁		
Mittelwert	3,4 ₇ Å		
Verknüpfung der AsS ₃ -Pyramiden zu AsS ₂ -Ketten:			
∠ As(1)-S(3)-As(2)	101°	∠ As(2)-S(4)'-As(1)'	106°
Kürzeste Tl-S-Abstände:			
Tl(1)-S(1)	2,8 ₇ Å	Tl(2)-S(4)	2,8 ₄ Å
Tl(1)-S(2)''	3,1 ₂	Tl(2)-S(2)'	2,9 ₉
Tl(1)-S(2)	3,2 ₅	Tl(2)-S(1)	3,0 ₀

Die interatomaren Abstände in den AsS₂-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 Tl₂S vergleichbar (Ketelaar & Gorter, 1939).

Ketten aus AB₃-Pyramiden wurden in Arseniten, Antimoniten und Thioantimoniten schon öfter gefunden, so in NiAs₂O₄ (Stahl, 1943), CuAs₂O₄ (Zemann, 1951), NaAsO₂ (Menary, 1958), ZnSb₂O₄ und andere Antimonite (Stahl, 1943), CuSbS₂ (Hofmann, 1933b), FeSb₂S₄ (Buerger & Hahn, 1955) und HgSb₂S₄ (Niizeki & Buerger, 1957; hier sind SbS₂-Ketten z.T. seitlich durch S-S-Bindungen miteinander verknüpft). Neu ist bei TlAs₂S₂ der spiralgewundene 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 kristalchemischen Standpunkt aus sehr wichtig. Die mechanischen Eigenschaften und Gitterstörungen (hoher 'Temperaturfaktor') liessen 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 unermüdete 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.
 STAHL, S. (1943). *Ark. Kemi Min. Geol.* B, **17**, Nr. 5.
 ZEMANN, J. (1951). *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* (3), **2**, 417.