

Acta Cryst. (1961). **14**, 1210

Contribution à l'étude structurale des sulfures d'arsenic et de plomb. Structure de la baumhauerite. Par M. Th. Le BIHAN, *Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Paris, France.*

(Reçu le 22 Juin 1961)

La Baumhauerite est une espèce cristalline spécifique de la carrière du Binnenthal, de même que les cristaux de Rathite précédemment étudiés (Le Bihan, M.-Th., 1959). Ce minéral se présente sous forme de prisme aplati suivant (100) et strié parallèlement à la direction d'allongement [010]. L'étude de la structure nous a permis de lui attribuer la formule: $Pb_5As_9S_{18}$, qu'aucune analyse chimique n'avait pu fixer de façon certaine; l'analyse spectrographique a révélé que les échantillons contenaient de faibles traces d'antimoine.

La symétrie est triclinique. Les paramètres de la maille élémentaire et les angles α , β , γ , ont été mesurés sur des diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg effectués avec la radiation $Cu K\alpha$.

$$a = 22,78 \pm 0,04, \quad b = 8,33 \pm 0,01, \quad c = 7,90 \pm 0,01 \text{ \AA};$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ; \quad \beta = 97^\circ 24' \pm 12';$$

$$D_{mes.} = 5,26, \quad D_c = 5,13 \text{ g.cm.}^{-3}; \quad Z = 2.$$

Le groupe spatial est: $P\bar{1}(C_2^1)$.

Recherche de la structure

Les intensités de 1200 réflexions ont été estimées visuellement sur des diagrammes de Weissenberg. Ces intensités ont été corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation. Aucune correction d'absorption n'a été faite. Une détermination approchée du facteur d'échelle absolue et du coefficient de température a été effectuée par la méthode de Wilson.

L'étude de la fonction de Patterson sur les projections (010), (001), et sur les projections généralisées construites à partir des strates hkl avec k impair (strates faibles), a permis de placer les atomes de plomb. Nous avons

localisé les atomes d'arsenic en faisant alterner calculs de facteurs de structure et projections de Fourier. Des séries-différence ont permis de localiser approximativement les atomes de soufre. Le nombre restreint de facteurs de structure $hk0$, avec k impair, utilisés ne permettait pas d'obtenir d'excellents résultats en projection sur le plan (001). Nous avons entrepris, pour affiner la structure, une étude à trois dimensions que nous poursuivons actuellement.

Le facteur $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ est égal, pour l'ensemble des facteurs de structure $h0l$ à: 0,24.

Description de la structure

Les paramètres atomiques, exprimés en fraction de maille, sont les suivants:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Pb ₁	0,2340	0,125	-0,192
Pb ₂	0,2340	0,625	-0,192
Pb ₃	0,3415	0,125	+0,347
Pb ₄	0,3415	0,625	+0,347
Pb ₅	0,0845	0,125	+0,094
As ₁	0,3920	0,375	-0,075
As ₂	0,3920	0,875	-0,075
As ₃	0,1780	0,375	+0,370
As ₄	0,1780	0,875	+0,370
As ₅	0,0505	0,375	-0,375
As ₆	0,0505	0,875	-0,375
As ₇	0,0750	0,625	+0,030
As ₈	0,4930	0,875	+0,291
As ₉	0,4930	0,375	+0,291
S ₁	0,310	0,375	+0,075
S ₂	0,310	0,875	+0,075
S ₃	0,008	0,375	+0,210
S ₄	0,008	0,875	+0,210

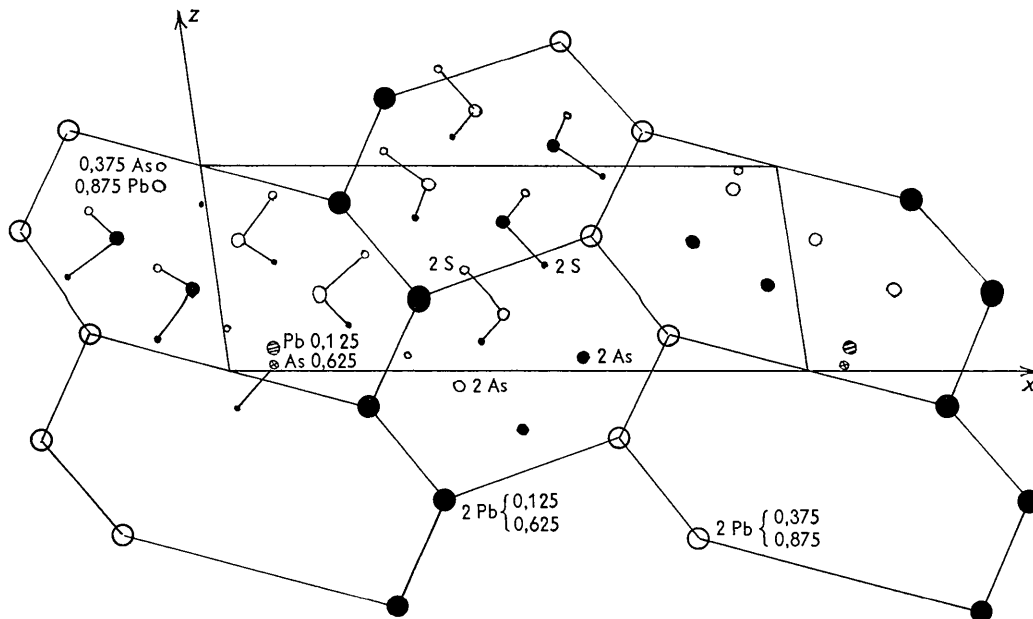


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (010).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
S ₅	0,216	0,125	+0,224
S ₆	0,216	0,625	+0,224
S ₇	0,360	0,125	+0,760
S ₈	0,360	0,625	+0,760
S ₉	0,261	0,375	-0,455
S ₁₀	0,261	0,875	-0,455
S ₁₁	0,101	0,125	+0,515
S ₁₂	0,101	0,625	+0,515
S ₁₃	0,122	0,375	+0,880
S ₁₄	0,122	0,875	+0,880
S ₁₅	0,442	0,125	+0,157
S ₁₆	0,442	0,625	+0,157
S ₁₇	0,434	0,375	+0,505
S ₁₈	0,434	0,875	+0,505

Il n'existe aucune liaison Pb-As dans la structure. L'entourage des atomes de plomb est semblable à celui observé dans la Rathite III (Le Bihan & Petiau, 1960). Chaque atome d'arsenic est au sommet d'une pyramide triangulaire dont la base est formée de trois atomes de soufre; les distances sont les suivantes: As-S_I = 2,2 Å, As-S_{II} = As-S_{III} = 2,55 Å. Deux autres atomes de soufre sont à des distances de l'arsenic comprises entre 2,85 et 2,95 Å. La plus courte distance observée entre atomes de soufre est: 3,40 Å. On observe dans cette structure comme dans celles des Rathites I, II, et III, des chaînes infinies (As-S₂) parallèles à l'axe **b**.

Acta Cryst. (1961). **14**, 1211

Structure de la rathite II. Comparaison entre les différentes structures connues de sulfures d'arsenic et de plomb. PAR M. TH. LE BIHAN, *Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Paris, France*

(Reçu le 22 Juin 1961)

La Rathite II se présente sous forme d'aiguilles prismatiques, finement striées suivant la direction d'allongement [100]; son aspect est absolument comparable à celui des Rathite I et III.

L'étude structurale nous a permis d'attribuer à la Rathite II la formule chimique: Pb₉As₁₃S₂₈. La symétrie est monoclinique. Le groupe spatial est *P*2₁. Les paramètres de la maille élémentaire et l'angle β sont:

$$a = 8,43 \pm 0,01, \quad b = 70,9 \pm 0,1, \quad c = 7,91 \pm 0,01 \text{ Å};$$

$$\beta = 90^\circ \pm 15'.$$

$$D_{\text{mes.}} = 5,33, \quad D_c = 5,27 \text{ g.cm.}^{-3};$$

la maille contient: 4 (Pb₉As₁₃S₂₈).

(Les interprétations des diagrammes de poudre nous ont amenés à corriger légèrement le paramètre *b*, auquel nous avons, dans notre première Note (Le Bihan, 1959), attribué la valeur 72 Å).

La Fig. 1 montre la projection de la maille cristalline sur le plan (010).

Cette structure possède une pseudo-symétrie particulière, ce qui explique les angles α et γ égaux à 90°. Considérons d'une part une demimaille construite sur les vecteurs **a**, **b'** = **b**/2, **c**, et contenant tous les atomes situés en *y* = 0,125 et en *y* = 0,875; son contenu est: Pb₆As₈S₁₈. Considérons d'autre part la seconde demimaille, superposée à celle-ci, et contenant tous les atomes situés en *y* = 0,375 et en *y* = 0,625; son contenu est: Pb₄As₁₀S₁₈. Chacune de ces deux demi-mailles, prise séparément, possède alors une symétrie monoclinique, avec un axe binaire hélicoïdal parallèle à **b'** et passant par le centre de symétrie, et un miroir de type *m* perpendiculaire à cet axe. La structure réelle résulte de la superposition, le long de l'axe **b**, de ces deux demi-mailles. La maille résultante est triclinique puisqu'aucun élément de symétrie ni aucune translation ne permet de passer d'une demi-maille à l'autre, la composition de chaque demi-maille étant différente. Seuls peuvent subsister les centres de symétrie.

Références

- LE BIHAN, M.-TH. (1959). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **249**, 719.
 LE BIHAN, M.-TH. & PETIAU, J. (1960). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **251**, 2196.

Cette étude a montré que la Rathite II n'est pas une surstructure de la Rathite I, comme nous l'avions pensé tout d'abord, mais possède une structure parfaitement individualisée. La structure a été étudiée uniquement en projection sur les deux plans (001) et (100). Nous avons mesuré 600 réflexions indépendantes sur chacune des strates *hk0* et *0kl*.

L'étude de la projection de Patterson sur le plan (001) montre que tous les atomes se trouvent répartis aux niveaux *x* = 1/8, 3/8, 5/8, et 7/8.

Une étude précise a été faite sur le plan (100). La structure de la Rathite II apparaît composée de deux groupements atomiques possédant chacun un centre de symétrie, et qui se correspondent par l'opération de l'axe binaire hélicoïdal. Le Tableau 1 indique les paramètres des atomes composant la moitié de l'unité centrosymétrique; on complète cette unité par l'opération d'un

Tableau 1

	<i>y</i>	<i>z</i>		<i>y</i>	<i>z</i>		<i>y</i>	<i>z</i>
	(atomes en <i>x</i> = 1/8 et <i>x</i> = 5/8)			(x = 3/8 et x = 7/8)			(x = 1/8)	
Pb	0,0520	0,582	Pb	0,2320	-0,476	Pb	0,1355	0,753
Pb	0,0848	0,090	As	0,0366	0,015	As	0,0058	0,284
As	0,1750	0,418	As	0,1022	0,507		(x = 5/8)	
As	0,2140	0,107	S	0,0649	-0,134	As	0,0000	0,336
S	0,0449	0,187	S	0,0756	0,358	As	0,1339	0,742
S	0,0935	0,672	S	0,1588	0,612		(x = 3/8)	
S	0,1298	0,331	S	0,1143	-0,037	Pb	0,1895	0,886
S	0,1630	-0,007	S	0,0194	-0,503	As	0,1380	0,194
S	0,0108	-0,170	S	0,1870	0,291		(x = 7/8)	
S	0,1955	0,612	S	0,2270	-0,034	Pb	0,1429	0,172
S	0,2390	0,2610				As	0,1803	0,825