

|                 | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> |
|-----------------|----------|----------|----------|
| S <sub>5</sub>  | 0,216    | 0,125    | +0,224   |
| S <sub>6</sub>  | 0,216    | 0,625    | +0,224   |
| S <sub>7</sub>  | 0,360    | 0,125    | +0,760   |
| S <sub>8</sub>  | 0,360    | 0,625    | +0,760   |
| S <sub>9</sub>  | 0,261    | 0,375    | -0,455   |
| S <sub>10</sub> | 0,261    | 0,875    | -0,455   |
| S <sub>11</sub> | 0,101    | 0,125    | +0,515   |
| S <sub>12</sub> | 0,101    | 0,625    | +0,515   |
| S <sub>13</sub> | 0,122    | 0,375    | +0,880   |
| S <sub>14</sub> | 0,122    | 0,875    | +0,880   |
| S <sub>15</sub> | 0,442    | 0,125    | +0,157   |
| S <sub>16</sub> | 0,442    | 0,625    | +0,157   |
| S <sub>17</sub> | 0,434    | 0,375    | +0,505   |
| S <sub>18</sub> | 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<sub>I</sub> = 2,2 Å, As-S<sub>II</sub> = As-S<sub>III</sub> = 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-S<sub>2</sub>) 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: Pb<sub>9</sub>As<sub>13</sub>S<sub>28</sub>. La symétrie est monoclinique. Le groupe spatial est *P*2<sub>1</sub>. Les paramètres de la maille élémentaire et l'angle β sont:

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

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

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

la maille contient: 4 (Pb<sub>9</sub>As<sub>13</sub>S<sub>28</sub>).

(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: Pb<sub>6</sub>As<sub>8</sub>S<sub>18</sub>. 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: Pb<sub>4</sub>As<sub>10</sub>S<sub>18</sub>. 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    |

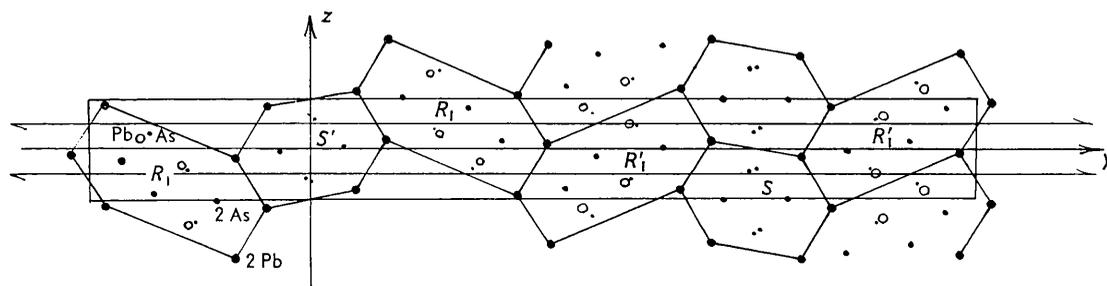


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (100).

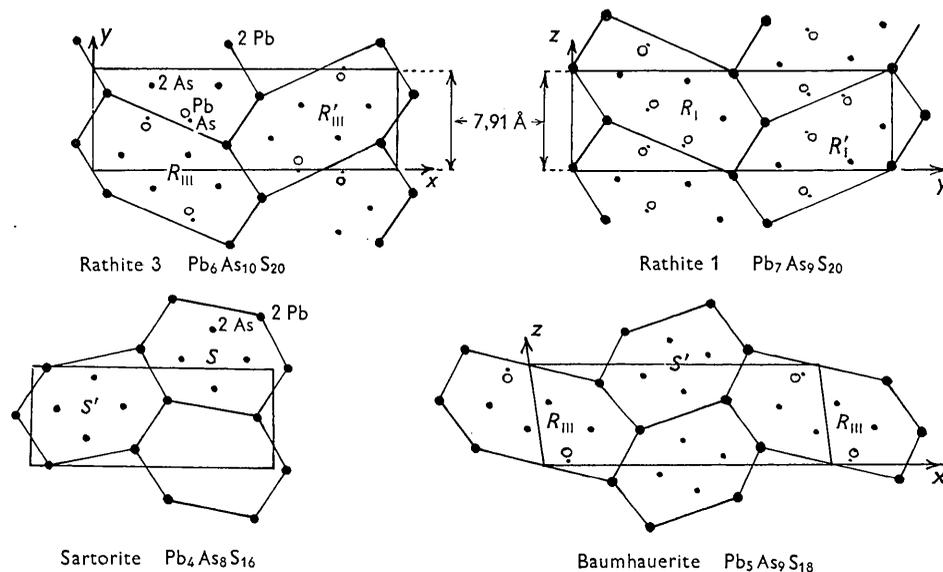


Fig. 2. Comparaison des différentes structures.

centre de symétrie de coordonnées  $x=0$ ,  $y=0$ ,  $z=0$ . La deuxième unité de la maille se déduit de la première par l'opération de l'axe binaire hélicoïdal situé en  $x=0$ ,  $z=\frac{1}{4}$ .

La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan (100).

La Fig. 2 représente la projection de la structure de la Sartorite déterminée par Nowacki *et al.* (1960), et les projections correspondantes des structures des quatre sulfosels que nous avons étudiés: Rathite I, Rathite II, Rathite III et Baumhauerite (Le Bihan, 1959, 1960, 1961). Nous reconnaissons dans ces diverses projections trois types différents de groupements d'atomes:

Le type S donnant en projection un petit contour hexagonal joignant des atomes de plomb, à l'intérieur duquel se trouvent 4 positions d'arsenic.

Le type R<sub>III</sub> donnant en projection un grand hexagone aux sommets duquel se trouvent des atomes de plomb, et à l'intérieur duquel se projettent 10 atomes d'arsenic et 2 atomes de plomb, ces 12 atomes étant 2 à 2 presque superposés.

Le type R<sub>I</sub> donnant un hexagone presque identique à celui du type R<sub>III</sub>, mais à l'intérieur duquel se projettent 9As et 3Pb.

La maille de la Baumhauerite résulte de l'association R<sub>III</sub>+S', et celle de la Rathite II de l'association: R<sub>I</sub>+S'+R<sub>I</sub>+R'<sub>I</sub>+S+R'<sub>I</sub>.

Ceci explique, en particulier, qu'on trouve toujours dans ces structures deux paramètres communs (7,91 Å, et 8,43 Å paramètre parallèle à la direction de projection), et deux angles égaux à 90°, cependant que l'angle  $\beta$  et le grand paramètre dépendent de la nature et de l'arrangement mutuel des différentes unités cristallines qui constituent le motif.

Ceci tend à prouver également qu'on n'a pas pour ces corps, une suite continue de solutions solides.

De la connaissance des paramètres et du groupe spatial d'un sulfure d'arsenic et de plomb, on devrait pouvoir déduire la composition chimique et la structure, de même qu'on pourrait prévoir les seuls types de structure possibles. On peut admettre que ceci est valable pour les minéraux dont la composition est telle que:

$$0,50 \leq \text{Pb/As} \leq 1.$$

### Références

- LE BIHAN, M.-TH. (1959). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **249**, 719.  
 LE BIHAN, M.-TH. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1210.  
 LE BIHAN, M.-TH. & PETIAU, J. (1960). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **251**, 2196.  
 NOWACKI, W., IITAKA, Y. & BÜRKI, H. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 1006.