

## Zur Kristallstruktur des Valleriits.

Von J.-E. Hiller, Berlin.

Der Valleriit ist ein Kupfer-Eisen-Sulfosalz, das zuerst 1870 von Blomstrand (3) beschrieben wurde. Im Jahre 1898 bezweifelte aber Petró (4) auf Grund eigener Untersuchungen die Existenz dieses Minerals und bezeichnete das fragliche Mineral als ein Gemenge verschiedener Sulfide. Erst 1932 wurde der Valleriit in einer Arbeit von Ramdohr und Ödman (5) rehabilitiert und wieder in die Liste der Mineralien eingereiht. Es wurde in dieser Arbeit nachgewiesen, daß der Valleriit Blomstrands identisch ist mit dem Mineral, das schon von Herrn Professor Ramdohr (6) 1925 beschrieben wurde und im Lehrbuch der Erzmikroskopie (1) unter dem Namen »unbekanntes Nickel-erz« aufgeführt ist. Erzmikroskopisch beobachtet man den Valleriit nun sehr oft als dünne Lamellen, die in Kupferkies oder Pentlandit offenbar orientiert eingelagert sind. Um die Gesetzmäßigkeiten dieser orientierten Verwachsungen zu erkennen, war es wünschenswert, die Struktur des Valleriits zu bestimmen.

Den Untersuchungen lag das Originalmaterial der Arbeit von Ramdohr und Ödman (5) zugrunde, das aus dem Schwedischen Reichsmuseum stammte und dem von Blomstrand aus der Aurora-Grube bei Kaveltorp beschriebenen völlig gleich. Der Valleriit ist ein dem Graphit sehr ähnliches Mineral von geringer Härte und so guter Spaltbarkeit, daß man damit auf Papier einen glänzenden Strich erzeugen kann. Das Erz bestand aus bohnenförmigen Körpern, die offenbar so gebildet waren, daß die einzelnen Kristallindividuen mit der Richtung der Spaltbarkeit tangential zu der Erböhne angeordnet waren. Am Rande einer dieser Valleriitbohnen konnte ich ein kleines Spaltstück eines Karbonates isolieren, in dem sich qualitativ reichlich *Mg* nachweisen ließ. Eine zweite ebenfalls weiche, mehr hellgrüne Gangart, die sich auch in den äußeren Partien der Bohne eingeschlossen fand, wurde bei dem zu Röntgendiagrammen benutzten Pulver nach der ersten Grobzerkleinerung unter der Lupe ausgelesen.

Der Chemismus des Valleriits ist noch recht unklar. Folgende Tabelle gibt die Durchschnittsanalysenwerte von Blomstrand und zwei anderen Analysen nach Ramdohr und Ödman (5) wieder.

Da die Analysen erheblich voneinander abweichen, wurde eine neue Analyse von Fräulein Dr. Bendig, Göttingen, ausgeführt. Das hierzu verwandte Analysenmaterial wurde mit einer möglichst großen Ober-

	I.	II.	III.	IV.
<i>Cu</i>	14,37	17,77	18,89	18,67
<i>Fe</i>	24,03	26,34	22,60	21,47
<i>S</i>	24,96	22,54	21,82	22,31
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	6,54	5,16	—	6,09
<i>MgO</i>	19,25	10,51	—	17,87
<i>CaO</i>	—	0,25	—	0,93
<i>MnO</i>	—	—	—	0,10
<i>Na<sub>2</sub>O</i>	—	0,62	—	—
<i>K<sub>2</sub>O</i>	—	0,28	—	—
<i>SiO<sub>2</sub></i>	—	—	—	1,75
Gangart	2,81	—	—	—
<i>H<sub>2</sub>O</i>	—	10,77	—	12,16
	91,96	94,24	63,31	101,34

Die Analysen stammen von:

I. Dr. Pitzler; II. C. W. Blomstrand; III. R. Blix; IV. M. Bendig.

fläche angeschliffen, poliert und unter dem Erzmikroskop auf Reinheit und Homogenität geprüft. Es wurde wiederum erheblich Magnesium gefunden, sonst wurden im wesentlichen die Ergebnisse der Analyse III bestätigt und Fräulein Dr. Bendig teilte mir brieflich mit: »Ich halte die Substanz für inhomogen.«

Am wahrscheinlichsten sind demnach  $Cu_2Fe_4S_7$  oder  $Cu_3Fe_4S_7$  als Formel des Valleriit anzusehen. Merkwürdigerweise wurde keine dieser beiden Verbindungen bei der physikalisch-chemischen Untersuchung des Systems *Cu—Fe—S* durch Merwin und Lombard (7) gefunden. Dagegen wurde  $Cu_3Fe_4S_8$  beobachtet und als wahrscheinlich rhomboedrisch, mit basaler Spaltbarkeit und im Vergleich mit Kupferkies dunkler und leicht orange beschrieben. Die Härte sollte wenig vom Kupferkies verschieden sein. Ob es sich hierbei um den Valleriit handelt, ist nicht wahrscheinlich.

Zur Kristallographie des Valleriits hatte schon Herr Professor Ramdohr in seiner Arbeit (5) angegeben: »Valleriit ist hexagonal oder pseudohexagonal, die Begrenzung der Kristalle besteht aus (0001), aus dem Prisma (10 $\bar{1}$ 0) und daneben aus steilen Pyramiden. Also auch hier Ähnlichkeiten zu anderen Erzen mit Schichtengitter.« Diese Ansicht wurde bestätigt durch einen mir von Herrn Prof. Ramdohr zur Untersuchung überlassenen Anschliff eines Erzes von Saxberget bei Rävåla (Schweden), bei dem kleine Kristalltäfelchen von Valleriit unter der Oberfläche durch Serpentin hindurch zu erkennen waren. Lagen diese Täfelchen annähernd parallel zur Schliffoberfläche, so zeigten sie einen sechsseitigen Umriß, der rhombisch nach einer Richtung gestreckt war.

An vier Kristallen konnten jeweils mehrere Winkel gemessen werden und diese ergaben alle Werte zwischen  $110^{\circ}$ — $120^{\circ}$ . Eine Tafel zeigte den Umriß eines Rhombus und ließ zwei Winkel von ungefähr  $60^{\circ}$  und zwei von ungefähr  $120^{\circ}$  erkennen.

Die Indizierung der Pulveraufnahmen von Valleriit mußte also hexagonal und rhombisch versucht werden. Eine Entscheidung dieser Frage mit Hilfe von Laue-Aufnahmen an Spaltblättchen gelang nicht. Selbst bei den dünnsten Spaltstücken lag offenbar ein Aggregat vieler, mit der Basis parallel, sonst aber zueinander völlig ungeordnet liegender Kristallindividuen vor, so daß keine Laue-Aufnahme zustande kam. Ähnliche Schwierigkeiten stellten sich Drehaufnahmen entgegen. Es gelang zwar, von einem Spaltblättchen, das um eine beliebige Richtung in der Spaltebene gedreht wurde, eine Aufnahme zu erhalten. Bei ihr traten die meisten Linien wie auf einer Pulveraufnahme auf, die Reflexe der Basis aber in der ersten Ordnung nur am Äquator, in den folgenden Ordnungen in immer größer werdenden Kurven. Immerhin konnte hierdurch eine Reihe von Linien als von der Basis reflektiert sicher angenommen werden. Drehaufnahmen um eine Achse senkrecht zur Spalt- richtung lieferten dagegen immer Diagramme von Pulveraufnahmen, wahrscheinlich weil die Blättchen nicht genau parallel, sondern — wie oben angeführt — tangential zu den Erzbohlen angeordnet sind und sie zweitens bezüglich der *a*- und *b*-Achsen völlig ungeordnet liegen.

Die Aufnahmen wurden teilweise mit Präparaten gemacht, bei denen das Mineralpulver mit Kollodium auf dünne Glasstäbchen geklebt worden war, teilweise mit Markröhrchen. Die ersteren lieferten schärfere Linien, aber die Intensitäten der ungeraden Basisreflexe waren etwas stärker als bei den anderen, weil sich wohl das Pulver derart an das Stäbchen anlegt, daß die Spaltflächen tangential zu diesem liegen. Die Aufnahmen wurden auf 0,1 mm abgelesen und an die gemessenen  $\frac{\theta}{2}$  die Haddingkorrektion  $-0,7r(1 + \cos \theta)$  angebracht, um den Einfluß der Präparat- dicke zu kompensieren.

Die Ergebnisse der Aufnahme 510 sind in Tab. I wiedergegeben. Eine Indizierung im hexagonalen System erwies sich als unmöglich. Bei der Auswertung weiterer Filme fiel es auf, daß eine ganze Reihe von Linien nur auf einem Film oder auf zweien vertreten waren. Dabei zeigt es sich, daß nur die Linien der Aufnahme 510 sich auf allen Filmen wiederholten, die ganz einfache Indizes besaßen. In Tab. 2 sind die 15 Linien zusammengestellt, die auf allen Filmen vertreten waren. Auch diese 15 Linien konnten nur in derselben Art indiziert werden, wie der Film 510. Für die Aufnahme 681 wurde noch versucht, das Aufnahme- pulver von Fremdschubstanz zu befreien durch Schwereunterschiede in

Clericischer Lösung vom spez. Gew. 3.00. Es war dies ohne Erfolg, da die als Fremdstanz in Frage kommenden Mineralien Dolomit, Magnesit, Chondroit auch eine Dichte von 3 und wenig darüber besitzen und deshalb mit dem Vallerit zusammenfallen.

Tabelle I. Vallerit, Kaveltorp.

Aufnahme 510, Kammerradius 5,73 cm, Fe-Strahlung,  $r = 0,3$  mm

Inten.	$\frac{\theta}{2}$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	Indizes	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ berech.
sst	4,80	0,0070	(001)	0,0072
sst	9,7	0284	(002)	0287
st	14,7	0644	(003)	0647
sst	17,2	0874	(030)	0873
st	17,5	0904	(103)	0895
ssw	18,4	0996	(200)	0995
			(113)	0992
st	19,8	1147	(004)	1150
ssw	23,07	1536	(024)	1538
st	24,15	1674	(222)	1670
st	25,1	1799	(005)	1797
			(140)	1800
m	28,22	2236	(300)	2238
			(214)	2242
sst	30,6	2591	(006)	2588
sst	30,8	2622	(312)	2622
			(320)	2626
			(241)	2619
sst	31,2	2683	(016)	2685
			(150)	2673
st	32,7	2919	(322)	2913
			(135)	2918
sw	36,25	3496	(060)	3492
			(251)	3492
m	37,77	3754	(333)	3758
m	39,07	3975	(400)	3980
			(226)	3971
ssw	39,9	4115	(315)	4132
ssw	40,55	4227	(055)	4222
ssw	41,2	4339	(245)	4344
ssw	51,6	6142	(174)	6151
			(048)	6153
			(327)	6149
ssw	52,4	6277	(081)	6280
			(265)	6284

Tabelle I. (Fortsetzung).

Inten.	$\frac{\theta}{2}$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	Indizes	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ berech.
sw	57,9	7176	(531)	7163
sw	62,45	7860	(090)	7857
m	66,2	8372	(437)	8376
			(249)	8370
sst	68,35	8639	(550)	8643
sst	69,8	8808	(506)	8806
			(471)	8805
sst	73,5	9194	(526)	9194

Tabelle II.

$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	Indizes	Fehler in $\frac{\theta}{2}$
0,0070	(001)	0,05
0284	(002)	0,05
0644	(003)	0,05
0874	(030)	0,00
0996	(200) (113)	0,00; 0,04
1147	(004)	0,03
1674	(222)	0,03
1799	(005)	0,00
2591	(006)	0,01
2683	(016) (150)	0,01; 0,05
2919	(322) (135)	0,03; 0,00
3496	(060) (251)	0,02
3754	(333)	0,02
3975	(400) (226)	0,03; 0,02
7860	(090)	0,03

Der Indizierung liegen die rhombischen Gitterkonstanten

$$a = 6,13 \text{ \AA} \quad b = 9,81 \text{ \AA} \quad c = 11,40 \text{ \AA}$$

mit einer Fehlergrenze  $\pm 0,01$  zugrunde. Das entspricht dem Achsenverhältnis

$$a : b : c = 0,6247 : 1 : 1,1622$$

Das Verhältnis  $\frac{a}{b} = 1,638$  ist dem hexagonalen  $b = a\sqrt{3} = a \cdot 1,732$  ähnlich. Der Valleriit ist also rhombisch-pseudohexagonal. Die Dichte ist bei Hintze mit 3,14 angegeben, eigene Messungen nach der Schwebemethode führten zu 3,09. Für die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle erhält man für

$$\text{Cu}_2\text{Fe}_4\text{S}_7: \quad Z = 2,23,$$

$$\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_7: \quad Z = 2,01.$$

Als Raumgruppe des Valleriits sind, wenn man alle Reflexe des Films 510 berücksichtigt, nur die ohne Auslöschungen möglich:  $D_{2h}^1$ ,  $D_2^1$ ,  $C_{2v}^1$ . Geht man dagegen nur von den Indizes der Tab. 3 aus, so ist ferner noch möglich:  $D_{2h}^5$  und  $D_2^2$ .

Da der Valleriit als typisches Sulfosalz mit  $Fe$ -Strahlung verhältnismäßig recht schlechte Pulveraufnahmen liefert, mit dem vorhandenen Material aber keine anderen Röntgendiagramme gemacht werden konnten, war es nicht möglich, eine in allen Einzelheiten gesicherte Struktur zu bestimmen. Im folgenden möchte ich daher eine Strukturanordnung als Vorschlag entwickeln, die zumindest in der Hauptanlage mit großer Wahrscheinlichkeit richtig ist.

Zur Bestimmung der einzelnen Atomlagen muß man davon ausgehen, daß der Valleriit ohne Zweifel ein Schichtengitter besitzt. Darauf deutet nicht nur die vorzügliche Spaltbarkeit nach der Basis hin, sondern auch das charakteristische optische Verhalten, die außerordentlich hohen Anisotropieeffekte, die denen des Graphits, Molybdänglanzes, Covellins, Klockmannits und anderen Erzen mit Schichtengitter ähnlich sind. Alle diese Mineralien (auch Brucit und Bornitrid usw.) haben parallel der Schichtenfläche eine Spiegel- oder Gleitspiegelebene. Aus diesem Grunde dürfen wir wohl auch beim Valleriit ein solches Symmetrieelement erwarten; das ist aber nur bei Annahme der rhombischen Holoedrie möglich.

Beim Vergleich der Gitterkonstanten des Valleriits mit denen der orthohexagonalen Zelle von Molybdänglanz ergibt sich folgende Ähnlichkeit:

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Valleriit	6,13	9,81	11,40
Molybdänglanz	3,15	5,20	12,30

Die Ähnlichkeit der *c*-Gitterkonstanten läßt vermuten, daß die Anordnung der *S*-Atome bei beiden ähnlich ist. Von den vier Schichten der *S*-Atome im Molybdänglanz liegen nun je zwei in der Art der dichtesten Kugelpackung übereinander, während die beiden Paare mit den gleichartigen Schichten Kugel auf Kugel liegen. Dieselbe Anordnung — nur pseudohexagonal verzerrt — ist die einzig mögliche, um in der Valleriitzelle in Schichten mehr als 12 *S*-Atome unterzubringen. Die *S*-Atome liegen dann in den Punktlagen:

$$D_{2h}^1: 2q, 2r, 4v \text{ mit dem Parameter } z$$

$$2s, 2t, 4u \text{ mit dem Parameter } p$$

oder

$$\begin{aligned}
 D_{2h}^5: & 4k \text{ mit dem Parameter } z, \\
 & 2e \text{ und } 2f \text{ mit dem Parameter } p = \bar{z} \\
 & 4k \text{ mit dem Parameter } q \\
 & 2e \text{ und } 2f \text{ mit dem Parameter } r = \bar{q}
 \end{aligned}$$

Die relative Anordnung der Atome ist in beiden Fällen dieselbe, der Koordinatenanfangspunkt ist nur von (000) in  $D_{2h}^1$  nach  $(\frac{1}{4}00)$  in  $D_{2h}^5$  verlegt. Die Punktzähligkeit ist 16, also zwei mehr als  $S$ -Atome vorhanden sind. Welche zweizählige Punktlage fortfallen muß, ist vorerst nicht zu entscheiden.

Bei der Anordnung in  $D_{2h}^1$  müssen aber die Metallatome in den Ebenen 0,  $\frac{1}{2}$ , 1 usw. liegen, dabei sind aber die Intensitäten der Basisreflexe nicht mit den beobachteten in Übereinstimmung zu bringen, weil die ungeraden Ordnungen immer zu schwach werden müßten. Eine Struktur nach Analogie anderer Schichtengitter (Molybdänglanz) ist also in  $D_{2h}^1$  nicht möglich.

Anders liegen die Verhältnisse bei der Annahme der Raumgruppe  $D_{2h}^5$ . Hier liegt in  $(00\frac{1}{2})$  eine Gleitspiegelebene und man kann den Abstand der Schwefelschichten zwischen  $z - \bar{z}$  und  $p - \bar{p}$  eng und zwischen  $z - p$  und  $\bar{p} - \bar{z}$  2  $S$ -Atomradien groß machen und dazwischen die Metallatomebenen legen.

Die Metallatome kommen dabei, sollen die Intensitäten nur einigermaßen mit den beobachteten übereinstimmen, in Abständen von Schwefelatomen, die mit denen von Pauling und Brockway (9) für  $Cu^I - S = 2,39 \text{ \AA}$  und  $Fe^{III} - S = 2,17 \text{ \AA}$  angegebenen fast identisch sind. Es ist daher naheliegend, im Valleritmolekül Kupfer einwertig und Eisen dreiwertig anzunehmen. Dann muß die Formel aber trotz des schlechten  $Z$ -Wertes  $Cu_2Fe_4S_7$  lauten. Für ein solches Molekül lassen sich auch die beobachteten und berechneten Intensitäten gut in Übereinstimmung bringen.

Die Atome liegen dann in folgenden Punktlagen:

1. Schwefel:  $4k, 2f, 2e$  mit den Parametern  $z$  bzw.  $\bar{z}$  und  $y$   
 $4k, 2f$  mit den Parametern  $p$  bzw.  $\bar{p}$  und  $y$ .  
 $\frac{1}{4}yz; \frac{1}{4}\bar{y}z; \frac{3}{4}\bar{y}\bar{z}; \frac{3}{4}y\bar{z}; \frac{1}{4}\frac{1}{2}\bar{z}; \frac{3}{4}\frac{1}{2}z; \frac{1}{4}0\bar{z}; \frac{3}{4}0z;$   
 $\frac{1}{4}y'\bar{p}; \frac{1}{4}\bar{y}'\bar{p}; \frac{3}{4}\bar{y}'p; \frac{3}{4}y'p; \frac{1}{4}\frac{1}{2}p; \frac{3}{4}\frac{1}{2}\bar{p}.$
2. Eisen:  $8l$  mit den Parametern  $a, b$  und  $c$   
 $abc; \bar{a}\bar{b}\bar{c}; \bar{a}bc; abc; \frac{1}{2}-a, b, c;$   
 $\frac{1}{2}+a, \bar{b}, \bar{c}; \frac{1}{2}+a, b, \bar{c}; \frac{1}{2}-a, \bar{b}, c.$
3. Kupfer:  $4c$  mit den Parametern  $x$  und  $q$   
 $x0q; \bar{x}0\bar{q}; \frac{1}{2}-y0\bar{q}; \frac{1}{2}-x0q.$

Zur Berechnung der 12 Parameter wurden Kombinationen von  $5^\circ$  zu  $5^\circ$  durchgerechnet. Die absoluten Größen ergaben:

	<i>a</i>	<i>x</i>	<i>b</i>	<i>y</i>	<i>y'</i>	<i>z</i>	<i>p</i>	<i>q</i>	<i>c</i>
<i>a</i> -Achse	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{16}$	—	—	—	—	—	—	—
<i>b</i> -Achse	—	—	$\frac{3}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	—	—	—	—
<i>c</i> -Achse	—	—	—	—	—	$\frac{1}{16}$	$\frac{5}{16}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{8}$

*z* und *p* treten in mehreren Punktlagen auf.

Bei dieser Anordnung erhalten wir folgende kürzeste Abstände zwischen zwei Atomen in Å:

*S*—*S*: in der Ebene *z* = 3,30; zwischen *z* und  $\bar{z}$  3,30;  
zwischen *z* und *p* 3,63; zwischen *p* und  $\bar{p}$  3,60.

*Fe* — *Fe*: 2,26

*Cu* — *Cu*: 2,72

*Fe* — *S*: 2,19

*Cu* — *S*: 2,43.

Diese Abstände stimmen sehr gut mit den z. B. am Kupferkies (9) gewonnenen überein.

Die Intensitäten werden nach folgender Formel berechnet:

$$I = (A^2 + B^2) F,$$

wobei wegen des Symmetriezentrums der Raumgruppe  $B = 0$  ist und *F* den Polarisationsfaktor, den Lorenzfaktor und den Flächenhäufigkeitsfaktor enthält.

$$F = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \cdot \frac{1}{\sin \vartheta} \cdot f$$

Die Übereinstimmung der berechneten und geschätzten Intensitäten ist hinreichend gut, nur der Reflex (016) ist berechnet zu gering. Außerdem liegt ein Unsicherheitsfaktor darin, daß für eine so niedrig-symmetrische Raumgruppe wie  $D_{2h}^5$ , bei der nur die Reflexe (*h*0*l*) und (*h**k*0) für  $h = 2n + 1$  auslöschen müssen, auffallend wenig Linien auf dem Film sind. Eine Atomanordnung, die für alle übrigen nicht vorhandenen Linien die Intensität 0 ergibt, ist aber nicht möglich. Wie ich aber regelmäßig an den Bleispißglanzen beobachten konnte, sind auf einer Drehaufnahme dieser schlecht reflektierenden Erze stets wesentlich mehr Linien vorhanden, als auf einer Pulveraufnahme. Außerdem mögen bei der außerordentlich guten Spaltbarkeit nach der Basis selbst bei langem Pulverisieren nur kleine und dünne Spaltblättchen entstehen, so daß (*hkl*)-Flächen in Wirklichkeit nur ganz selten zur Reflexion kommen.

Nur orientierte Diagramme können über diese Fragen entscheidende Auskunft geben.

Für die Richtigkeit wenigstens der Schwefelatomanordnung spricht die Beobachtung von Scholtz (8), daß Valleriit mit der Basis mit (201) von Kupferkies gesetzmäßig verwachsen sei. In Fig. 1 und 2 ist die

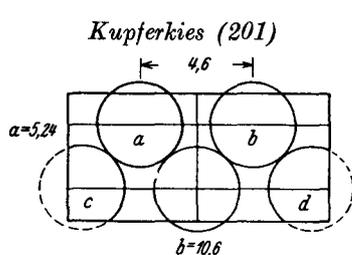


Fig. 1.

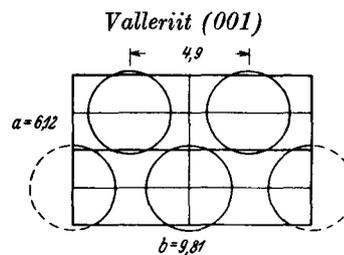


Fig. 2.

$a$  = liegt  $0,6 \text{ \AA}$  über der Zeichenebene,  $b$  = liegt  $0,6 \text{ \AA}$  unter der Zeichenebene,  $c$  = liegt  $1,25 \text{ \AA}$  über der Zeichenebene,  $d$  = liegt  $1,25 \text{ \AA}$  unter der Zeichenebene.

Besetzung der beiden Ebenen mit Schwefelatomen wiedergegeben. Die beiden Ebenen haben für je eine Elementarzelle die Kantenlängen:

Kupferkies :  $5,24 : 10,63 \text{ \AA}$

Valleriit :  $6,12 : 9,81 \text{ \AA}$

Die Abweichungen sind für eine Verwachsung noch tragbar. Die Atomanordnung ist ganz ähnlich, allerdings liegen beim Kupferkies zwei Atome  $0,6 \text{ \AA}$  über und unter der Zeichenebene.

In dem beschriebenen Gitter sind — besonders in den Schichten  $p$  und  $\bar{p}$  — Hohlräume, in denen eine  $Mg$ -Verbindung eingelagert sein könnte. Diese Annahme würde den Magnesiumgehalt der Analysen, das wechselnde Auftreten von Linien in den Pulveraufnahmen und den schlechten Wert von  $Z$  für die Formel  $Cu_2Fe_4S_7$  erklären können. Für ein Molekül  $Cu_2Fe_4S_7 \cdot Mg(OH)_2$  würde sich ein  $Z = 1,98$  ergeben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich dafür, daß es mir im Rahmen eines Stipendiums zur Bearbeitung der Sulfosalze möglich war, diese Arbeit zu beenden, ebenso Fräulein Dr. Bendig für die Ausführung der Analyse.

#### Zusammenfassung:

Der Valleriit ist rhombisch und hat die Gitterkonstanten  $a = 6,13$ ;  $b = 9,81$ ;  $c = 11,40$ . Die Raumgruppe ist wahrscheinlich  $D_{2h}^5$ . Die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle ist  $Z = 2$ . Die Formel ist wahrscheinlich  $Cu_2Fe_4S_7$ , vielleicht  $Cu_3Fe_4S_7$ . Folgender Strukturvorschlag ist wahr-

scheinlich: Die *S*-Atome liegen in zwei vierzähligen und drei zweizähligen Punktlagen, die *Fe*-Atome in der achtzähligen, die *Cu*-Atome in einer vierzähligen Punktlage. Die zwölf Parameter wurden bestimmt.

#### Literaturangaben.

1. Schneiderhöhn und P. Ramdohr, Lehrbuch der Erzmikroskopie, Berlin 1931.
2. C. Hintze, Handbuch der Mineralogie, Bd. I, Leipzig 1904.
3. C. W. Blomstrand, Om några nya svenska mineralier samt om magnetkisens sammansättning. Ofersigt Kongl. Vetenskaps Akad. Förh. 1870.
4. J. Petré, Om den s. k. Valleriiten. Geol. Fören. i Stockholm Förhandl. 20 (1898).
5. P. Ramdohr und O. Ödman, Valleriit. Geol. Fören. i Stockholm Förhandl. 54 (1932).
6. P. Ramdohr, Beobachtungen an Chalmersit. Metall u. Erz 22 (1925).
7. H. E. Merwin und R. H. Lombard, The System *Cu-Fe-S*, Economic Geology 32 (1937); Supplement to No. 2 p. 204.
8. D. L. Scholtz, The magmatic nickelferous ore deposits of East Griqualand and Pondoland. Univ. Pretoria Publ. Ser. II (1936).
9. L. Pauling und L. O. Brockway, The Crystal Structure of Chalcopyrite. Ztschr. f. Kristallogr. 82 (1932).

Mineralog. Institut der Universität Berlin.

Eingegangen am 3. Juni 1939.

---