

1342,3 pm; $\beta = 91,6^\circ$; $V_m = 135,46 \text{ cm}^3/\text{mol}$; $R = 0,067$; $R_w = 0,055$) liegt Lanthan sowohl in einfach- als auch in doppelt-bekappt-trigonal-prismatischer Umgebung vor: $d(\text{La1-Br})/\text{pm} = 307,8 (2 \times)$; 314,8; 302,4; 306,8; 304,5 ($2 \times$), $\bar{d} = 306,9 \text{ pm}$; $d(\text{La2-Br})/\text{pm} = 304,6 (2 \times)$; 307,3 ($2 \times$); 304,7 ($2 \times$); 318,7; 341,4; $\bar{d}(7) = 307,4 \text{ pm}$; $\bar{d}(8) = 311,7 \text{ pm}$. La_2Br_5 ist isotyp mit Ce_2Br_5 (6) und Pr_2Br_5 sowie mit Pr_2I_5 [7]. Für beide Verbindungen wird metallisches Verhalten angenommen. Die elektronische Leitfähigkeit würde sich durch die Delokalisation jeweils eines $5d$ -Elektrons in ein Leitungsband erklären, was durch die Formulierung $(\text{La}^{3+})(e^-)(\text{Br}^-)_2$ bzw. $(\text{La}^{3+})(e^-)(\text{Br}^-)_5$ angedeutet werden soll.

Zum Vergleich wurden auch Einkristalle von LaBr_3 gezüchtet und die Kristallstruktur verfeinert: UCl_3 -Typ; $P6_3/m$; $a = 797,13(4) \text{ pm}$; $c = 452,16(4) \text{ pm}$; $R = 0,040$; $R_w = 0,037$ ($w = 0,0849$). In LaBr_3 ist La^{3+} von neun Br^- in Form eines dreifach-bekappten-trigonalen Prismas umgeben; $d(\text{La-Br})/\text{pm} = 310,1 (6 \times)$; 315,8 ($3 \times$); $\bar{d} = 312,0 \text{ pm}$.

Literatur

1. Corbett, J. D., Druding, L. F., Burkhard, W. J., Lindahl, C. B.: *Discuss. Faraday Soc.* **32** (1961) 79.
2. Warkentin, E., Bärnighausen, H.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **459** (1979) 187.
3. Schleid, Th., Meyer, G.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **552** (1987) 97.
4. Sallach, R. A., Corbett, J. D.: *Inorg. Chem.* **2** (1963) 457.
5. Druding, L. F., Corbett, J. D., Ramsey, B. N.: *Inorg. Chem.* **2** (1963) 869.
6. Krämer, K., Meyer, G.: unveröffentlicht.
7. Warkentin, E., Bärnighausen, H.: *Proc. 3rd European Crystallographic Meeting, Zürich 1976.*

T. Kratz und H. Fuess (Inst. f. Kristallographie Universität Frankfurt am Main). **Simultane Strukturbestimmung von Kupferkies und Bornit an einem Kristall.**

An Pulverproben und Einkristallen von Kupferkies (CuFeS_2) [1] aus der Nababeep West Mine, Südafrika, haben wir die Zersetzung [2] bei Heizexperimenten in Luft untersucht. Die Zusammensetzung der Proben war durch Mikrosondenanalyse zu Cu 25,33(1)%, Fe 24,76(3)%, S 49,90(2)% bestimmt [3].

Thermogravimetrische Messungen in einem Al_2O_3 -Tiegel mit Sauerstoff als Spülgas (20 ml/min) und einer Heizgeschwindigkeit von $5^\circ/\text{min}$ ergaben bei ca. 300°C eine beträchtliche Gewichtszunahme. Röntgenpulveraufnahmen an geheizten Proben zeigten nach der Abkühlung Linien, die Bornit (Cu_5FeS_4) [4] zuzuordnen waren. Präzessions-Aufnahmen eines geheizten Kupferkieskristalls zeigten ab 300°C ein zusätzliches Reflexmuster, das sich mit einer Gitterkonstanten $a = 10,97 \text{ \AA}$ kubisch indizieren ließ.

Tabelle 1. Meßbedingungen

	Ungeheizter CuFeS ₂	Geheizter CuFeS ₂	Bornit
Gitterkonstanten [Å]	5,2864(8) 10,4102(8)	5,277(7) 10,441(3)	10,90(8)
Thetabereich	1°–35°	1°–35°	1°–30°
Zahl d. unab. Reflexe	163	136	82
Scan/Scanwinkel	Omega/1,3°	Omega/4°	Omega/4°
$R(F)$	0,055	0,10	0,11
$R_w(F)$	0,045	0,055	0,059

Tabelle 2. Strukturparameter vom Kupferkies (ungeheizt; geheizt)

	Cu	Fe	S
x			0,257(1); 0,256(3)
U_{11}	0,019(1); 0,051(4)	0,011(1); 0,014(2)	0,014(3); 0,036(4)
U_{22}	0,019(1); 0,051(4)	0,011(1); 0,014(2)	0,009(3); 0,017(7)
U_{33}	0,015(1); 0,021(4)	0,009(1); 0,020(4)	0,010(9); 0,021(2)
U_{23}	0	0	0,001(1); 0,008(8)

Tabelle 3. Strukturverfeinerung von Bornit

	x	y	z	PP	U
Me1	0,087(1)	x	x	0,22	0,04(1)
Me2	0,127(3)	x	0,099(2)	0,10	0,01(1)
Me3	0,363(1)	0,136(1)	0,111(2)	0,37	0,032(5)
S1	0,253(1)	0	0		0,042(5)
S2	0,25	0,25	0,25		0,0038(8)

Auf einem Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer wurden sowohl die Intensitäten des Kupferkieses als auch die der kubischen Phase bei Raumtemperatur registriert. Zum Vergleich wurde ein Datensatz eines ungeheizten Kupferkieskristalls vermessen. Die Meßbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die geringe Differenz der Gitterkonstanten zwischen der kubischen Phase und der c -Gitterkonstanten des Kupferkieses führte zu Überlagerungen von Reflexen im Vorderstrahlbereich für gerade hkl (ggg)-Werte. Alle Messungen wurden im Omega-Scan durchgeführt. Nach dem Heizen zeigte sich eine Abnahme der Intensitäten des Kupferkieses, die auf eine Volumenabnahme zurückgeführt wird. Beide Datensätze ließen sich verfeinern (Tabelle 2).

Das Reflexmuster der zweiten Phase entsprach der metastabilen Form des Bornits [5]. Eine Verfeinerung ergab die Parameter von Tabelle 3. Diese Phase des Bornits besteht aus einer kubisch dichten Kugelpackung der

Schwefelatome. Die Positionen der Metallatome sind nicht vollständig besetzt. Es konnte keine Ordnung von Kupfer und Eisen auf den Kationenplätzen nachgewiesen werden.

Die magnetischen Eigenschaften dieses Systems (Magnetisierungsmessungen, Mößbauerspektroskopie) werden in einem weiteren Beitrag dargestellt [6].

Literatur

1. Pauling, L., Brockway, L. O.: Z. Kristallogr. **82** (1932) 188.
2. Brett, P., Yund, D. A.: Am. Mineral. **49** (1964) 1084.
3. Henning Michaeli, C., Inst. für Mineralogie und Lagerstättenkunde der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule, Persönliche Mitteilung.
4. Morimoto, N., Kullerud, G.: Am. Mineral. **46** (1961) 1270.
5. Kanazawa, Y., Koto, K., Morimoto, N.: Can. Mineral. **16** (1978) 397.
6. Kratz, T., Fuess, H., Lottermoser, W., Treutmann, W., Amthauer, G.: Z. Kristallogr. **186** (1989) 169.

T. Kratz, H. Fuess, W. Lottermoser*, W. Treutmann**, G. Amthauer* (Inst. f. Kristallographie der Universität Frankfurt, * Inst. f. Mineralogie der Universität Salzburg, ** Inst. f. Mineralogie der Universität Marburg).
Magnetische Messungen und Mößbauerspektroskopie an Sulfiden von 3d-Elementen.

An Pulverproben und Kristallen von Kupferkies (CuFeS_2), Arsenkies (FeAsS), Glaukodot ($(\text{Fe,Co})\text{AsS}$) und Kobaltglanz (CoAsS) haben wir Mößbauerspektroskopie und Magnetisierungsmessungen durchgeführt.

Die Magnetisierungsmessungen wurden an zwei Kupferkieskristallen in einem Temperaturbereich von 4,2 K – 100 K vorgenommen. Einer der beiden Kristalle wurde zuvor bei 300°C an Luft geheizt [1]. Kupferkies ist unterhalb von $T_N = 550^\circ\text{C}$ antiferromagnetisch geordnet [2]. Ein Vergleich der Suszeptibilitäten, aufgetragen gegen die Temperatur, der beiden Kri-

Tabelle 1.

	Isomerie- verschiebung*	Quadrupol- aufspaltung	H [Tesla]
Ungeheizter CuFeS_2	0,17(3)	0	35,2(3)
Geheizter CuFeS_2	0,17(7)	0	35,2(6)
Bornit	0,28(4)	0,758	0

* bezogen auf α -Eisen