

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE, MINERALOGIE
UND PETROGRAPHIE / ABTEILUNG A

ZEITSCHRIFT FÜR
KRISTALLOGRAPHIE

KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK,
KRISTALLCHEMIE

BEGRÜNDET VON P. v. GROTH

UNTER MITWIRKUNG VON

G. AMINOFF-STÖCKHOLM
SIR W. H. BRAGG-LONDON
W. L. BRAGG-MANCHESTER
G. FRIEDEL-STRASSBURG
V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN
K. HONDA-SENDAI
F. M. JAEGER-GRONINGEN

A. JOFFÉ-LENINGRAD
ST. KREUTZ-KRAKAU
SIR H. A. MIERS-LONDON
C. PALACHE-CAMBRIDGE (MASS.)
W. J. VERNADSKY-LENINGRAD
R. W. G. WYCKOFF-NEW YORK
F. ZAMBONINI†-NEAPEL

herausgegeben von

P. Niggli

P. P. Ewald / K. Fajans / M. v. Laue

BAND 83



1932

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H. / LEIPZIG

Die Kristallstruktur des Covellins (CuS).

Von

Ivar Oftedal in Oslo.

(Mit 1 Textfigur.)

Der Covellin — Kupferindig, CuS — ist bereits von mehreren Forschern röntgenographisch untersucht worden. N. Alsén findet, daß eine Laue-Aufnahme volle hexagonale Symmetrie besitzt, daß Pulveraufnahmen von natürlichem und künstlichem CuS völlig übereinstimmen und daß die Struktur des CuS von derjenigen des FeS verschieden ist¹⁾. In einer späteren Arbeit²⁾ bestätigt er nochmals die volle hexagonale Symmetrie der Laue-Aufnahme. Mittels Laue- und Drehaufnahmen gibt er die folgenden Dimensionen der Elementarzelle an: $a = 3,76 \text{ \AA}$, $c = 16,26 \text{ \AA}$, $c/a = 4,32$. Diese Zelle muß 6 CuS enthalten. Atomlagen werden nicht angegeben. Lewis S. Ramsdell fand, daß der Covellin nicht mit Zinnober isomorph ist³⁾. B. Gossner und F. Mussgnug⁴⁾ geben nach neuer Bestätigung der vollen hexagonalen Symmetrie der Laueaufnahme nach (0001) die folgenden Dimensionen der Elementarzelle an: $a = 3,81 \text{ \AA}$, $c = 16,46 \text{ \AA}$, $c/a = 4,32$, und zwar mittels zweier guter Drehaufnahmen. Mit Benutzung einiger Intensitätsdaten sowie der Atomradien von V. M. Goldschmidt wird eine Anordnung von 6 Cu und 6 S in dieser Zelle vorgeschlagen, jedoch nicht näher nachgeprüft. Mit reichhaltigerem Material an Intensitätsdaten läßt es sich leicht zeigen, daß diese Anordnung nicht die richtige sein kann. Hierauf machen auch H. S. Roberts und C. J. Ksanda, welche die einzige mir bekannte auf Intensitätsberechnungen gegründete Strukturbestimmung versucht haben⁵⁾, aufmerksam. Roberts und Ksanda vergleichen, wie Alsén, Pulveraufnahmen von Covellin und künstlichem CuS und finden wieder volle Identität. Laue-Aufnahmen werden wegen des starken Asterismus

1) Geol. För. Stockholm 47, 54. 1925.

2) Ebenda 53, 111. 1931.

3) Am. Min. 10, 281. 1925.

4) Ctbl. Min. (A) 1927, 412.

5) Am. J. Sci. 17, 489. 1929.

als unbefriedigend bezeichnet. Die Strukturbestimmung wird mittels Dreh- und Schaukelaufnahmen durchgeführt. Das Ergebnis wird auch durch Vergleich mit den Pulveraufnahmen geprüft. Die Übereinstimmung ist ziemlich gut; es kommen jedoch bedeutende Abweichungen vor. Roberts und Ksanda finden etwa die gleichen Dimensionen der Elementarzelle wie die oben erwähnten Verfasser, nämlich $a = 3,802 \text{ \AA}$, $c = 16,43 \text{ \AA}$, $c/a = 4,321$, und ebenso daß diese Zelle 6 CuS enthalten muß. Eine auffallende Eigentümlichkeit der angegebenen Struktur ist, daß sämtliche 6 S auf einer Geraden parallel zur c -Achse sitzen. Im übrigen muß auf die Arbeit von Roberts und Ksanda verwiesen werden. Die Struktur macht im ganzen einen wenig plausiblen Eindruck, worauf mich zuerst Herr J. D. Bernal in Cambridge (England) aufmerksam machte. Es erschien somit von einigem Interesse eine neue Strukturbestimmung für den Covellin zu versuchen. Um möglichst unabhängig arbeiten zu können habe ich vorderhand die Arbeit von Roberts und Ksanda nicht studiert. Es wurden während eines Aufenthalts im Mineralogischen Laboratorium in Cambridge 1930 eine Reihe von Dreh- und Schaukelaufnahmen gemacht. Die Herstellung und Bearbeitung derselben soll weiter unten näher besprochen werden. Es ergab sich zunächst eine Struktur, welche die Intensitäten ziemlich gut zu erklären vermochte. Volle Übereinstimmung konnte jedoch nicht erreicht werden, und außerdem machte die Struktur einen wenig befriedigenden Eindruck. Ein Vergleich zeigte, daß die Struktur fast identisch mit derjenigen von Roberts und Ksanda war; nur die Parameterbestimmungen zeigten kleinere Abweichungen. Nachher wurden gelegentlich andere denkbare Anordnungen geprüft; eine entschiedene Verbesserung wurde jedoch nicht erreicht. Schließlich wurde eine zweite Reihe von Schaukelaufnahmen beziffert, wodurch das Tatsachenmaterial etwas vermehrt wurde. Jetzt konnte unzweideutig gezeigt werden, daß die gefundene Struktur nicht richtig sein kann, und es gelang auch eine Anordnung zu finden, welche alle Intensitätsdaten sehr gut zu erklären vermag. Diese Anordnung macht auch einen befriedigenderen Eindruck.

Das benutzte Material stammte aus Sardinien und wurde mir in liebenswürdigster Weise von Herrn Prof. Dr. A. Hutchinson, dem damaligen Vorstand des Mineralogischen Museums in Cambridge, überlassen. Es bestand aus ziemlich großen tafeligen Fragmenten, welche verhältnismäßig gute Basisflächen oder Spaltflächen nach der Basis zeigten. Trotzdem war es sehr schwierig ein hinreichend ebenes Stückchen Basisfläche aufzufinden. Die für die Aufnahmen benutzten Fragmente wurden mittels eines scharfen Messers aus einem größeren Spaltungs-

stück ausgeschnitten, indem dasselbe auf eine Glasplatte gelegt wurde. Trotz dieser Vorsicht ließ sich hierbei eine leichte Biegung der Basisflächen nicht vermeiden. Durch Pressen der ausgeschnittenen Stücke zwischen zwei Glasplatten ließ sich diese Biegung teilweise wieder beseitigen. Eines der so erhaltenen Stücke erwies sich für Dreh- und Schaukelaufnahmen ziemlich geeignet. Eine Laufaufnahme desselben war zwar infolge des ziemlich starken Asterismus für weitere Bearbeitung wenig geeignet, zeigte aber sehr deutlich die volle hexagonale Symmetrie.

Von diesem Stück, das so klein war, daß es in das benutzte Röntgenstrahlbündel völlig eingetaucht werden konnte, wurden mittels des Bernalschen Röntgengoniometers¹⁾ die folgenden Aufnahmen gemacht, und zwar mit Kupferstrahlung: Eine Drehaufnahme um die *c*-Achse sowie einige Schaukelaufnahmen über je 15° um dieselbe Achse. Diese Aufnahmen zeigten starken Asterismus; die Schwärzungen hatten beinahe die Form von Debye-Scherrer-Linien, zeigten jedoch ganz deutliche »Schwerpunkte«, welche ziemlich genau lokalisiert werden konnten, so daß die Bezifferung gleichwohl eindeutig durchgeführt werden konnte; für die größten Glanzwinkel waren allerdings die Schwärzungen sehr verwaschen und abgeschwächt. Ferner Aufnahmen mit Schaukelung um die *a*-Achse über die Gebiete 0°—15°, 13°—28°, 25°—40°, 39°—54°, 52°—67°; Nullstellung: Basisfläche parallel zum Strahlenbündel. Diese Aufnahmen zeigten viel weniger Asterismus und lieferten ein sehr gutes Material. Auch waren sie sehr intensiv. Zur Kontrolle der Elementarzellengröße wurde außerdem eine Schaukelaufnahme um die zu *c* und *a* senkrechte Achse gemacht (die Richtung der *a*-Achse mußte mit Hilfe von Probeaufnahmen aufgesucht werden). Schließlich wurde zur Untersuchung der Ordnungen der Basis eine Drehaufnahme um eine schiefe Achse in der Basisebene gemacht. Bei der Mehrzahl der Aufnahmen wurde etwa eine Stunde belichtet. Die benutzte zylindrische Kamera besaß einen Durchmesser von 6,0 cm. Die Aufnahmen wurden nach dem graphischen Verfahren von J. D. Bernal²⁾ beziffert. Das so erhaltene Tatsachenmaterial enthalten die beigefügten Tabellen. Die Tabellen enthalten alle Indizes, welche in das Bereich der Aufnahmen fallen. Die Indizes sind abgekürzte hexagonale Indizes (*hkl* statt $hk(\div(h+k))l$). Die Intensitätsangaben gründen sich auf ziemlich grobe Abschätzungen; auf genauere Angaben mußte verzichtet werden.

1) J. D. Bernal, A universal X-ray photogoniometer. J. Sc. Instr. 4, No. 9. 1927; 5, Nos. 8/9. 1928; 6, No. 10 u. 11. 1929.

2) J. D. Bernal, On the interpretation of X-ray, single crystal, rotation photographs. Pr. Roy. Soc. (A) 113, 117. 1927.

Aus den verschiedenen Arten von Aufnahmen ergeben sich die folgenden Abmessungen der hexagonalen Elementarzelle:

$$a = 3,75 \text{ \AA}, \quad c = 16,2 \text{ \AA}, \quad c/a = 4,32$$

in gutem Einklang mit den oben zitierten Angaben. Selbstverständlich ergibt sich hieraus mit Benutzung der Dichte 4,68 für Covellin wieder $Z = 6$. Meine Zahlenangaben dürfen nicht als Verbesserungen der früheren Angaben angesehen werden; eine größere Genauigkeit konnte hier nicht erzielt werden. Vielmehr stellen wahrscheinlich die Angaben von Roberts und Ksanda und auch von Gossner und Mussgnug entschieden bessere Werte dar. Im folgenden sollen daher die Werte $a = 3,80 \text{ \AA}$ und $c = 16,4 \text{ \AA}$ benutzt werden.

Covellin.

I. Ordnungen der Basis. Daten aus einer Drehaufnahme.

<i>hkl</i>	Int.	<i>hkl</i>	Int.	<i>hkl</i>	Int.	<i>hkl</i>	Int.	<i>hkl</i>	Int.
001	—	005	—	009	—	0013	—	0017	—
002	s	006	sst	0010	sss	0014	m	0018	s
003	—	007	—	0011	—	0015	—	0019	—
004	s—	008	m+	0012	s	0016	m—	0020	s+

II. Daten aus Dreh- und Schaukelaufnahmen um die *c*-Achse.

<i>hkl</i>	Int.	<i>hkl</i>	Int.	<i>hkl</i>	Int.	<i>hkl</i>	Int.	<i>hkl</i>	Int.	<i>hkl</i>	Int.	<i>hkl</i>	Int.
100	sss	110	st	200	sss	210	?	300	m	220	m—	310	?
101	s—	111	—	201	sss	211	?	301	—	221	—	311	ss?
102	m—	112	—	202	ss	212	s	302	—	222	—	312	s
103	m+	113	—	203	s+	213	s+	303	—	223	—	313	s+
104	?	114	—	204	—	214	—	304	—	224	—	314	—
105	s	115	—	205	sss	215	—	305	—	225	—	315	—
106	s—	116	st—	206	?	216	—	306	m—	226	s+	316	—
107	m	117	—	207	s—	217	s—	307	—	227	—	317	s
108	m+	118	s—	208	s	218	s+						

III. Daten aus Schaukelaufnahmen um die a -Achse.

hkl Int.	hkl Int.	hkl Int.	hkl Int.	hkl Int.	hkl Int.	hkl Int.	hkl Int.
	100 ?	110 sst	200 ?	210 ?	300 m+	220 m+	310 ?
001 —	101 m	111 —	201 s+	211 s+	301 —	221 —	311 ?
002 s+	102 m+	112 —	202 m	212 s+	302 —	222 —	312 ?
003 —	103 st	113 —	203 m+	213 m—	303 —	223 —	313 ?
004 s	104 ss?	114 —	204 ss?	214 —	304 —	224 —	314 —
005 —	105 s+	115 —	205 s+	215 ss	305 —	225 —	315 —
006 sst	106 s+	116 st	206 s+	216 ss?	306 m	226 st	316 —
007 —	107 m+	117 —	207 m	217 m—	307 —	227 —	317 s—
008 st	108 st+	118 m—	208 st	218 st—	308 ss		318 m
009 —	109 s	119 —	209 s	219 ?	309 —		
0010 ss	1010 s+	1110 —	2010 s—	2110 s	3010 —		
0011 —	1011 m+	1111 —	2011 s	2111 s+	3011 ?		
0012 s	1012 ss	1112 s	2012 ?	2112 —	3012 ss		
0013 —	1013 s+	1113 —	2013 s+	2113 s+	3013 ?		
0014 st—	1014 st—	1114 m+	2014 m+	2114 m+	3014 m—		
0015 —	1015 s+	1115 —	2015 s	2115 s			
0016 m+	1016 s+	1116 s+	2016 s—				
0017 —	1017 m—	1117 —	2017 s—?				
0018 s+?	1018 s—						
0019 —	1019 s?						
0020 m—							

sst sehr stark, st stark, m mittelstark, s schwach, ss und sss sehr schwach. Die ? der Tabelle II bedeuten, daß die entsprechenden Flecke, falls vorhanden, außerordentlich schwach sind. In Tabelle III beziehen sich die ? meistens auf Interferenzen, welche in das Grenzgebiet des Aufnahmebereiches fallen und daher schwer beobachtbar sind.

Wie man sieht, enthält Tabelle III eine Bestätigung fast aller Daten aus I und II, aber auch eine ganze Reihe von neuen Daten. Wie erwähnt, waren die für Tabelle III benutzten Aufnahmen besonders intensiv; daher die durchgehends höheren Intensitäten in Vergleich mit I und II.

Wenn man von Abweichungen, welche in der Hauptsache von der allgemeinen Intensitätsabnahme mit wachsendem Glanzwinkel herühren, absieht, so lassen sich offenbar sämtliche Daten folgendermaßen zusammenfassen.

Fall I. $h - k = 3n$ (n ganze Zahl oder 0).Fall II. $h - k \neq 3n$.

Index l	Int. beob.	Index l	Int. beob.
0	sst	0	s?
1	—	1	s+
2	—	2	m
3	—	3	m+
4	—	4	—?
5	—	5	s
6	st	6	s
7	—	7	m
8	m—	8	st
9	—	9	s
10	—	10	s
11	—	11	m
12	s	12	ss
13	—	13	s+
14	m+	14	m+
15	—	15	s
16	s+	16	s—
17	—	17	s+

Dies gibt ein ungefähres Bild der gesamten Intensitätsverteilung. Wie man sieht, umfaßt der Fall I auch die Ordnungen von 004. Ein Vergleich mit Tabelle I zeigt, daß dies offenbar in Übereinstimmung mit den Beobachtungen ist. Zwar enthält Tabelle I die schwachen Reflexe 002, 004 und 0010, welche unter den verzeichneten Reflexen von Fall I keinen Platz finden. Dies ist aber zweifellos darin begründet, daß die Basisreflexe infolge der erwähnten tafeligen Form der Kristalle durchgehends viel intensiver als die übrigen Reflexe waren, insbesondere für die kleineren Glanzwinkel. Es muß somit vermutet werden, daß die Reflexe mit Index l gleich 2, 4 und 10 im Falle I ganz allgemein vorhanden sind, daß sie aber nur in dem günstigen Falle der Basisreflexe beobachtet werden können.

Strukturdiskussion. Die gefundene hexagonale Elementarzelle soll, wie erwähnt, 6 Cu und 6 S enthalten. Betreffs der beobachteten Auslöschungen gilt das folgende Gesetz: Im Falle I ist hkl abwesend, falls l ungerade ist, d. h.: hkl ist abwesend, wenn $h - k = 3n$ (n ganze Zahl oder Null) und l ungerade ist. Wir wollen annehmen, daß diese Bedingung exakt erfüllt ist, obschon es natürlich denkbar wäre, daß ein noch besseres Beobachtungsmaterial Ausnahmen zeigen würde. In dieser Bedingung ist die folgende als Spezialfall enthalten: hhl ist abwesend, falls l ungerade ist. Im Hinblick auf die volle hexagonale Sym-

metrie der Laufaufnahmen, welche wir ebenfalls als festgestellt ansehen wollen, ergeben sich hieraus als mögliche Raumgruppen

$$D_{3h}^4, C_{6v}^4, D_{6h}^4.$$

Die Eigentümlichkeit, daß sich sämtliche Intensitätsdaten wie oben zusammenfassen lassen, daß also innerhalb jeder Gruppe (Fall I und Fall II) die Intensität nur vom Index l abhängt, hat die folgende Bedeutung, wie man sich leicht überzeugen kann: die Atomlagen können nur von den Formen $00u$, $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, v$ und $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, w$ sein, d. h.: in einer Dreieckszelle mit den Dimensionen c und $a/\sqrt{3}$ liegen sämtliche Atome auf einer Geraden parallel zur c -Achse. (Mittels dieser Zelle lassen sich die Reflexe von Fall I beziffern, nicht aber diejenigen von Fall II.) Andererseits läßt sich sagen, daß sich die Atomlagen auf wenigstens zwei der erwähnten Koordinatenarten verteilen müssen, denn sonst müßten die Intensitäten überhaupt von h und k unabhängig sein.

Betrachten wir nun die Punktlagen der obigen Raumgruppen. Es kommen zunächst 6-zählige, 4-zählige und 2-zählige Lagen in Frage. Die 6-zähligen Lagen sind aber sämtlich unbrauchbar, denn sie gestatten ohne Entartung keine Koordinaten der erwähnten speziellen Art. Die 6 Punkte verteilen sich in allen Fällen auf nur zwei Ebenen senkrecht zur c -Achse. Da diese Ebenen im Abstand von $c/2$ aufeinander folgen, wäre außerdem eine Erklärung der beobachteten Basisreflexe (Tab. I) — wenigstens im Hinblick auf die Cu -Atome — unmöglich. Erwähnt sei auch, daß die entsprechenden Atomabstände zweifellos viel zu kurz ausfallen. Zur Verfügung stehen somit nur 4- und 2-zählige Lagen. Dieselben sind eben von der verlangten Art. Es sind:

Aus D_{3h}^4 und D_{6h}^4

$$(4a) \quad 00u; 00\bar{u}; 0, 0, \frac{1}{2} - u; 0, 0, u + \frac{1}{2}.$$

$$(4b) \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{u}; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - u; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u + \frac{1}{2}.$$

$$(2a) \quad 000; 00\frac{1}{2}. \quad (2b) \quad 0, 0, \frac{1}{4}; 0, 0, \frac{3}{4}.$$

$$(2c) \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}. \quad (2d) \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}.$$

Aus C_{6v}^4

$$(2e) \quad 00u; 0, 0, u + \frac{1}{2}. \quad (2f) \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u + \frac{1}{2}.$$

Erstens läßt sich die Struktur — im Einklang mit der obigen Bemerkung — nicht ausschließlich aus den Lagen (4a), (2a), (2b) und (2e) aufbauen. Zweitens läßt sich sagen, daß auch die Cu -Lagen für sich nicht ausschließlich von dieser Art sein können, denn sonst müßte u. a. der obige Fall II für l ungerade nur sehr schwache Reflexe enthalten. Cu hat ja etwa das doppelte Streuvermögen von S . Es sei an dieser Stelle bemerkt,

daß Roberts und Ksanda Cu und S als zweifach ionisiert annehmen und somit ein Verhältnis der Streuvermögen von 3 : 2 finden¹⁾. Dies hat zwar für die Intensitätsberechnungen keine überragende Bedeutung. Ein Ionengitter ist aber bei einer Substanz wie Covellin von vornherein sehr unwahrscheinlich; außerdem ist der Covellin ein sehr guter Leiter der Elektrizität²⁾, was die Möglichkeit eines Ionengitters ausschließen dürfte. Im folgenden soll daher das Verhältnis der Streuvermögen von Cu und S gleich 2 : 1 gesetzt werden. (Eine Verwendung der genauen F -Kurven hat in diesem Falle nur wenig Zweck.)

Wir haben also festgestellt, daß wenigstens einige der Cu -Atome auf den Geraden $(x = \frac{1}{3}, y = \frac{2}{3})$ und $(x = \frac{2}{3}, y = \frac{1}{3})$ liegen müssen. Es ergeben sich somit für die Anordnung der 6 Cu die folgenden Möglichkeiten.

1. $(4a) + (2c)$ oder $(2d)$. — 2. $(2a) + (2b) + (2c)$ oder $(2d)$. —
3. $(2a) + (4b)$. — 4. $(2b) + (4b)$. — 5. $(2a) + (2c) + (2d)$. —
6. $(2b) + (2c) + (2d)$. — 7. $(4b) + (2c)$ oder $(2d)$. —
8. $(2e) + (2e) + (2f)$. — 9. $(2e) + (2f) + (2f)$. —
10. $(2f) + (2f) + (2f)$.

Mit speziellen Parametern können die Anordnungen 8., 9. und 10. alle übrigen liefern; sie stellen also die allgemeinsten der möglichen Lagen dar. Da man bisher nicht hat feststellen können, ob die c -Achse des Covellins polar ist oder nicht, muß somit die Raumgruppe C_{6v}^4 als durchaus möglich stehen bleiben³⁾. Wir wollen aber vorläufig von dieser Raumgruppe absehen und nur die Anordnungen 1. bis 7. prüfen. Zuerst wollen wir den Parameter der Cu -Lagen vorläufig festlegen. Hierzu benutzen wir die Basisreflexe (Tab. I). Die Verteilung der 6 Cu in der Richtung der c -Achse läßt sich für die in Frage stehenden Anordnungen (1.—7.) ganz allgemein folgendermaßen ausdrücken: 4 Cu befinden sich in den Höhen $u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + u, \bar{u}$, wobei u auch spezielle Werte wie $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{4}$ annehmen kann. Die übrigen 2 Cu befinden sich in den Höhen 0 und $\frac{1}{2}$ oder, was bei passender Änderung von u dasselbe bedeutet, in $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$. Wir wählen diesen letzteren Ausdruck. Die Strukturamplitude für die Basisreflexe lautet dann:

$$A = 2 Cu \cdot \left(\cos \frac{\pi}{2} l + (1 + e^{\pi i l}) \cdot \cos 2\pi lu \right).$$

1) Roberts und Ksanda, l. c. 498.

2) F. Beijerinck, N. Jb. Beil. Bd. 11, 441. 1897.

3) Roberts und Ksanda schließen auf Grundlage der Röntgendaten u. a. diese Raumgruppe aus; dies beruht aber auf einem Fehlschluß (l. c. S. 497).

Hierzu kommt der Einfluß des S -Gitters, der jedoch verhältnismäßig gering ist. Man sieht daß A — im Einklang mit der Beobachtung — für l ungerade gleich Null wird. Für l gerade gilt

$$A = 2 Cu \cdot \left(\cos \frac{\pi}{2} l + 2 \cos 2\pi lu \right).$$

Nun ist 006 sehr stark, — in der Tat so stark, daß man für jeden denkbaren Wert der unbekanntenen S -Amplitude auf einen hohen Wert von A schließen muß. Da nun in diesem Falle $\cos \frac{\pi}{2} l$ gleich $\div 1$ ist, muß somit $\cos 2\pi lu$ jedenfalls negativ sein. Hieraus ergibt sich, daß u zwischen 0,042 und 0,125 oder zwischen 0,208 und 0,25 liegen muß (man braucht nur die u -Werte zwischen 0 und $\frac{1}{4}$ zu untersuchen). Auch die Reflexe 008 und 0014 sind so stark, daß man in diesen Fällen mit Recht ähnliche Überlegungen geltend machen kann. Für 008 ist $\cos \frac{\pi}{2} l$ positiv; das Glied $\cos 2\pi lu$ ist also ebenfalls positiv anzunehmen; hiernach sollte u zwischen 0 und 0,031 oder zwischen 0,094 und 0,156 oder zwischen 0,219 und 0,25 liegen. Für 0014 ist $\cos \frac{\pi}{2} l$ negativ; $\cos 2\pi lu$ ist also negativ anzunehmen; hiernach sollte u zwischen 0,018 und 0,054 oder zwischen 0,089 und 0,125 oder zwischen 0,160 und 0,197 oder zwischen 0,232 und 0,25 liegen. Ähnlich kann man mit den übrigen Reflexen verfahren. Hervorgehoben seien die sehr schwachen Reflexe 002 und 004. Da für 002 $\cos \frac{\pi}{2} l$ negativ ist, ist ein negativer Wert von $\cos 2\pi lu$ kaum denkbar. Dies ergibt, daß u zwischen 0 und 0,125 liegen muß. Für 004 ist $\cos \frac{\pi}{2} l$ positiv, was auf einen negativen Wert von $\cos 2\pi lu$ schließen läßt. Hiernach liegt u zwischen 0,063 und 0,188. Aus dem sehr schwachen Reflexe 0010 erhält man in ähnlicher Weise, daß u zwischen 0 und 0,025 oder zwischen 0,075 und 0,125 oder zwischen 0,175 und 0,225 liegt. Ein Vergleich sämtlicher Daten dieser Art ergibt, daß u sicherlich zwischen 0,10 und 0,12 liegen muß, und daß er wahrscheinlich sehr nahe gleich 0,11 ist. Wir setzen daher vorläufig u gleich $\frac{1}{9}$. Hiermit sind die aus nur 2-zähligen Lagen aufgebauten Anordnungen, d. h. 2., 5. u. 6., ausgeschlossen. Die übrigen Anordnungen können alle — bei passender Anordnung der S — die Intensitätsverhältnisse in der Reihe $hk0$ (für $h - k = 3n$ sst, für $h - k \neq 3n$ ss) erklären und müssen somit näher untersucht werden.

Die Anordnung 1. läßt sich leicht ausschließen; es sei nur bemerkt, daß sie die mehr als mittelstarken Reflexe $hk3$, $hk7$ und $hk11$ von Fall II nicht erklären kann, denn die Cu -Amplitude erreicht hier nur den Zahlenwert $Cu\sqrt{3}$, und die S können hierzu nur wenig addieren, nämlich in dem einzigen Falle, der im Hinblick auf die geringen Intensitäten der $hk0$ mit $h - k \neq 3n$ denkbar scheint (die obige Anordnung 7.) höchstens $S\sqrt{3}$, und dies sogar nur unter sehr speziellen Voraussetzungen, welche nicht gleichzeitig für die erwähnten drei Arten von Reflexen erfüllt sein können.

Im Falle der Anordnungen 3. und 4. kann die Cu -Amplitude keinen Beitrag zu den erwähnten schwachen Reflexen $hk0$ liefern. Die S müssen also so angeordnet sein, daß sie für sich diese Reflexe sichtbar machen können, d. h. sie müssen eine der Anordnungen 1., 2. und 7. oder auch (4a) + (2a) oder (4a) + (2b) haben. Nun sind die Reflexe $hk4$ sämtlich außerordentlich schwach, — in der Tat meistens unsichtbar. Für die Anordnungen 3. und 4. der Cu lautet die Strukturamplitude in diesem Falle:

$$\begin{array}{ll} \text{Für} & h - k = 3n: \quad Cu \cdot (2 + 4 \cos 8\pi u); \\ \text{und für} & h - k \neq 3n: \quad Cu \cdot (2 - 2 \cos 8\pi u). \end{array}$$

Wie man sieht, können diese Amplituden nie gleichzeitig sehr klein werden; ist die erste gleich Null, so ist die zweite gleich $3Cu$, und ist die zweite gleich Null, so ist die erste gleich $6Cu$. Schon hierdurch erscheinen die Anordnungen 3. und 4. für die Cu kaum denkbar. Wir benutzen nun den gefundenen Parameterwert $\frac{1}{9}$ und erhalten für $hk4$:

$$\text{Für } h - k = 3n: A = -1,76 Cu. \quad \text{Für } h - k \neq 3n: A = +3,88 Cu.$$

Der letztere Wert ist bereits bedeutend größer als der denkbar größte Wert der S -Amplitude ($6S$) und läßt sich somit überhaupt durch keine S -Anordnung auf Null reduzieren. Der Vollständigkeit halber wollen wir die möglichen S -Anordnungen kurz besprechen. Für die Anordnungen (4a) + (2a) und (4a) + (2b) sind die Strukturamplituden von h und k unabhängig; alle $hk4$ haben somit die gleiche S -Amplitude. Es ist klar, daß in diesem Falle die gesamte Strukturamplitude nicht gleichzeitig für alle $hk4$ klein gemacht werden kann. Für die S -Anordnungen 1. und 2. wird die gesamte Strukturamplitude im Falle von $hk4$:

$$h - k = 3n: A = -1,76 Cu + 2S + K. \quad h - k \neq 3n: A = +3,88 Cu - S + K.$$

(K ist eine positive oder negative Konstante, die vom S -Parameter abhängt.) Man sieht, daß es auch hier unmöglich ist, die beiden Amplituden

gleichzeitig klein zu machen. — Im Falle 7. erhält man schließlich für $hk4$ die Amplituden:

$$h-k=3n: A = -1,76 Cu + 2K. \quad h-k \neq 3n: A = +3,88 Cu - K.$$

Hier bedeutet K wieder eine vom S -Parameter abhängige Konstante; die Grenzwerte derselben sind $-S$ und $+3S$. Auch hier ist es offenbar unmöglich die beiden A -Werte gleichzeitig klein zu machen; insbesondere kann der letztere A -Wert überhaupt nicht klein gemacht werden.

Es bleibt somit für die Cu nur die Anordnung 7. — (4b) + (2c) oder (2d) — übrig. In diesem Falle verschwinden die Cu -Amplituden für sämtliche $hk4$ gleichzeitig. Falls nämlich diese Amplitude für $h-k=3n$ gleich A ist, so ist sie, wie weiter unten gezeigt, für $h-k \neq 3n$ gleich $-\frac{1}{2}A$. Es muß zunächst untersucht werden, ob (2c) oder (2d) zu benutzen ist. Eigentlich ist dies gleichgültig, denn man kann nach Belieben (2c) oder (2d) wählen; nur muß dann nachher untersucht werden, ob der Parameter in (4b) $u \sim \frac{1}{3}$ — mit positivem oder negativem Vorzeichen zu nehmen ist. Wir ziehen es vor, u gleich $+\frac{1}{3}$ zu setzen und auf dieser Grundlage zwischen (2c) und (2d) zu entscheiden. Wie man leicht findet, können die beiden Anordnungen nur für Index l ungerade verschiedene Intensitäten liefern, und zwar natürlich nur, wenn $h-k \neq 3n$ ist. Für solche Indizes lauten die Strukturamplituden:

$$\text{Mit (2c):} \quad \pm Cu \sqrt{3} \cdot \left(2 \sin 2\pi lu + \sin \frac{\pi}{2} l \right);$$

$$\text{mit (2d):} \quad \pm Cu \sqrt{3} \cdot \left(2 \sin 2\pi lu - \sin \frac{\pi}{2} l \right).$$

Für $l=3$ hat die beobachtete Intensität einen hohen Wert, mst. (2c) ergibt in diesem Falle eine Strukturamplitude von $\pm 1,3 Cu$, (2d) entsprechend $\pm 4,7 Cu$. Dies entscheidet offenbar für (2d). Um ganz sicher zu sein muß man aber noch untersuchen, welchen Einfluß die S haben können. Betrachten wir die $hk0$, so ergeben die Cu die folgenden Strukturamplituden (gleichgültig ob (2c) oder (2d) benutzt wird):

$$\text{Für } h-k=3n: +6 Cu; \quad \text{für } h-k \neq 3n: -3 Cu.$$

Die letztere Amplitude entspricht somit einer Intensität, welche gleich $\frac{1}{4}$ der maximalen Intensität vom Cu -Gitter ist und müßte sehr deutlich sichtbare, wahrscheinlich beinahe mittelstarke Reflexe veranlassen. Die Reflexe dieser Art sind aber, wie schon erwähnt, sehr schwach; gleichzeitig sind die Reflexe der ersteren Art außerordentlich stark. Folglich müssen die S so angeordnet sein, daß ihre Strukturamplitude für $h-k \neq 3n$ ziemlich stark positiv wird, das heißt: die Mehrzahl der S ,

also mindestens 4 S , müssen Koordinaten $00z$ haben. Dies bedeutet aber, daß nur die übrigen S , also höchstens 2 S , die Reflexe mit Index l ungerade beeinflussen können. Es ist also unmöglich mit Benutzung von (2c) für $hk3$ mehr als schwache Reflexe zu erhalten. Wir müssen somit (2d) benutzen und erhalten für die Cu die folgenden Lagen:

$$(4b) \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{u}; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - u; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u + \frac{1}{2}. \quad u \sim \frac{1}{9}.$$

und (2d) $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}.$

Dieses Ergebnis stimmt mit der Struktur von Roberts und Ksanda überein; nur haben diese Forscher den Parameter etwas anders bestimmt ($u = 0,093$). Dieses Cu -Gitter für sich ergibt schon eine angenäherte Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten.

Die möglichen S -Lagen müssen nun diskutiert werden. Wie soeben gezeigt, müssen wenigstens 4 S Koordinaten von der Form $00z$ haben. Hieraus ergeben sich die folgenden Möglichkeiten:

1. (4a) + (2a) oder (2b). 2. (4a) + (2c) ((2d) ist ja von Cu besetzt).
3. (2a) + (2b) + (2c).

1. Die S haben alle Koordinaten von der Form $00z$. Die gesamte Strukturamplitude lautet für $hk0$:

im Falle $h-k=3n$: $+6Cu + 6S$; im Falle $h-k \neq 3n$: $-3Cu + 6S$.

Da wir das Verhältnis der Streuvermögen von Cu und S gleich 2:1 angenommen haben, sollten hiernach im letzteren Falle die Intensitäten gleich Null werden. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß die entsprechenden deutlich sichtbaren Reflexe dadurch zu erklären sind, daß das Verhältnis der Streuvermögen ein anderes sein sollte, denn die Abweichung von 2:1 müßte dann sehr bedeutend sein, was man leicht erkennen wird. Diese Anordnung würde der Struktur von Roberts und Ksanda entsprechen. Diese Verfasser haben, wie erwähnt, ein Ionengitter angenommen und infolgedessen das Verhältnis der Streuvermögen gleich 3:2 gesetzt. Selbst in diesem Falle würde aber die kleinere Intensität nur 1 Hundertstel der größeren betragen, und es ist kaum denkbar, daß die entsprechenden Reflexe unter diesen Umständen sichtbar sein würden. Es gibt aber auch andere Einwände gegen diese Struktur. Die Strukturamplituden für das Cu -Gitter allein lauten:

$$\text{Ia. } l \text{ gerade und } h-k=3n: \quad + 2Cu \cdot \left(\cos \frac{\pi}{2} l + 2 \cos 2\pi lu \right).$$

$$\text{Ib. } l \text{ gerade und } h-k \neq 3n: \quad - Cu \cdot \left(\cos \frac{\pi}{2} l + 2 \cos 2\pi lu \right).$$

IIa. l ungerade und $h - k = 3n$: 0.

IIb. l ungerade und $h - k \neq 3n$: $\pm Cu\sqrt{3} \cdot \left(\sin \frac{\pi}{2} l - 2 \sin 2\pi lu \right)$

$$\left. \begin{array}{l} + \text{ für } h - k = 1, 4, \dots \\ - \text{ für } h - k = 2, 5, \dots \end{array} \right\}$$

Nun ist bei der in Frage stehenden Struktur die S -Amplitude für l ungerade immer gleich Null. Aus Reflexen der Art IIb ließe sich somit der Parameter der Cu -Lagen unabhängig bestimmen oder prüfen. Versucht man dies, so findet man schnell, daß der Parameter $\frac{1}{9}$ und benachbarte Werte keine Übereinstimmung mit der Beobachtung liefern. Insbesondere berechnet sich für $hk5$ eine etwa dreimal so große Intensität als für $hk7$, während die Beobachtung gerade das umgekehrte erwarten läßt; und dies läßt sich durch mäßige Änderungen von u nicht wesentlich ändern. Da u nicht wesentlich von $\frac{1}{9}$ abweichen kann, ist somit diese S -Anordnung ausgeschlossen.

In 2. und 3. haben je 4 S Koordinaten $00z$. Die übrigen 2 S besetzen in beiden Fällen die Lagen $(2c) = \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$, und nur diese 2 S können für l ungerade die Intensitäten beeinflussen. Mittels der Reflexe IIb kann somit diese Anordnung der 2 S unabhängig geprüft werden. Für den Fall IIb lautet die Strukturamplitude der 2 S :

$$\mp S\sqrt{3} \cdot \sin \frac{\pi}{2} l \cdot \left\{ \begin{array}{l} - \text{ für } h - k = 1, 4, \dots \\ + \text{ für } h - k = 2, 5, \dots \end{array} \right.$$

Die gesamte Strukturamplitude ist also

$$\pm \sqrt{3} \cdot \left(Cu \cdot \left(\sin \frac{\pi}{2} l - 2 \sin 2\pi lu \right) - S \cdot \sin \frac{\pi}{2} l \right).$$

Berechnet man mit diesem Ausdruck und dem Parameter $\frac{1}{9}$ die Einzelwerte, so findet man nicht nur, daß diese Anordnung der 2 S durchaus möglich ist, sondern daß diese Reihe von Intensitäten auch eine Korrektion und genauere Festlegung von u erlaubt. Man findet nämlich:

Index l	Strukturamplitude für:			Int. beob.
	$u = \frac{1}{9}$	$u = \frac{1}{10}$	$u = 0.107$	
1	-1.36	-1.17	-1.29	s+
3	-3.86	-4.15	-4.00	m+
5	+2.04	+0.87	+1.62	s
7	+2.54	+2.42	+2.60	m
9	+0.87	+2.91	+1.70	s
11	-4.27	-2.91	-3.98	m
13	-0.30	-2.42	-1.31	s+
15	+2.10	-0.87	+1.22	s
17	+3.10	+4.15	+4.00	s+

Der Parameter 0,107 sollte hiernach ein sehr genauer Wert sein; der richtige Wert dürfte nicht mehr als $\pm 0,001$ davon abweichen. Der Gang der berechneten Intensitäten entspricht, wie man sieht, genau demjenigen der beobachteten. Von einer quantitativen Übereinstimmung kann man zwar nicht sprechen, aber in Betracht der sehr schwierigen Abschätzung der Intensitäten von Schaukelaufnahmen ist dies auch nicht zu erwarten.

Diese Anordnung der $6Cu + 2S$ ist also als festgestellt anzusehen. Wir haben somit noch nur die z -Koordinaten der übrigen $4S$ zu bestimmen. Da die obige S -Anordnung 3. z. B. für 0012 eine viel zu hohe Intensität ergibt, kommt nur die Anordnung 2. in Frage. Es handelt sich daher um die Bestimmung des Parameters v der Lagen (4a). Die Strukturamplituden des S -Gitters lauten:

$$\begin{aligned}
 \text{Ia. } h - k = 3n \text{ und } l = 4m: & \quad S \cdot (+2 + 4 \cos 2\pi lv). \\
 \text{Ib. } h - k = 3n \text{ und } l = 4m + 2: & \quad S \cdot (-2 + 4 \cos 2\pi lv). \\
 \text{Ic. } h - k \neq 3n \text{ und } l = 4m: & \quad S \cdot (-1 + 4 \cos 2\pi lv). \\
 \text{Id. } h - k \neq 3n \text{ und } l = 4m + 2: & \quad S \cdot (+1 + 4 \cos 2\pi lv). \\
 \text{IIa. } h - k = 3n \text{ und } l \text{ ungerade:} & \quad 0. \\
 \text{IIb. } h - k \neq 3n \text{ und } l \text{ ungerade:} & \quad \mp S \sqrt{3} \cdot \sin \frac{\pi}{2} l \cdot \begin{cases} - \text{für } h - k = 1, \\ 4, \dots; + \text{für } h - k = 2, 5, \dots \end{cases}
 \end{aligned}$$

Der Parameter hat somit nur für l gerade einen Einfluß. Eine genaue Festlegung dieses Parameters mittels der Intensitäten allein ist kaum möglich, denn die Intensitäten konnten nicht mit hinreichender Genauigkeit abgeschätzt werden. Wir merken uns aber folgendes. Berechnen wir für $hk8$ die gesamten Strukturamplituden, jedoch ohne Berücksichtigung des Gliedes $S \cdot 4 \cos 2\pi lv$, so erhalten wir

$$\text{für } h - k = 3n: +5,46; \text{ und für } h - k \neq 3n: -2,73.$$

Nun sind in beiden Fällen $hk8$ starke Reflexe; im letzteren Falle sind sie jedoch sehr wesentlich stärker als im ersteren, was mit diesen Zahlen in direktem Widerstreit steht. Das Glied $\cos 16\pi v$ muß somit stark negativ sein, das heißt: v muß in der Nähe von $\frac{1}{16}$ (oder $\frac{3}{16}$) liegen. Aus den Reflexen $hk6$ findet man in ähnlicher Weise, daß $\frac{3}{16}$ nicht brauchbar ist, $\frac{1}{16}$ aber gute Übereinstimmung liefert. Es steht also fest, daß v nicht weit von $\frac{1}{16}$ entfernt sein kann. Auf Grundlage der beobachteten Intensitäten der Reflexe $hk8$ sollte man vermuten, daß er jedenfalls zwischen den Grenzen $\frac{1}{14}$ und $\frac{1}{19}$ liegt.

Für den folgenden Intensitätsvergleich ist v gleich $\frac{1}{16}$ gesetzt. Man sieht, daß die Übereinstimmung im ganzen sehr befriedigend ist. Voraus-

Intensitätsvergleich für Schaukelaufnahmen von Covellin.

Struktur: Cu in (4b) + (2d) mit $u = 0,107$; S in (4a) + (2c) mit $v =$

I. $h - k = 3n$ (n ganze Zahl oder 0).

II. $h - k \neq 3n$.

Index l	Int. beob.		Struktur- amplitude	Index l	Int. beob.	Strukt amplitu
	a) Basisrefl.	b) Übr. Fälle				
0	()	sst	+ 9.00	0	s?	- 1.5
1	0	0	0	1	s	- 1.2
2	s	0	- 0.70	2	m	+ 2.4
3	0	0	0	3	m+	- 4.0
4	s-	0	- 0.60	4	0?	+ 0.3
5	0	0	0	5	s	+ 1.6
6	sst	st	- 6.93	6	s	+ 1.3
7	0	0	0	7	m	+ 2.6
8	m+	m-	+ 3.46	8	st	- 4.7
9	0	0	0	9	s	+ 1.7
10	sss	0	- 0.78	10	s	- 1.7
11	0	0	0	11	m	- 3.9
12	s	s	+ 2.17	12	ss	- 1.0
13	0	0	0	13	s+	- 1.3
14	m	m+	- 5.60	14	m+	+ 4.9
15	0	0	0	15	s	+ 1.2
16	m-	s+	+ 4.03	16	s-	+ 0.9
17	0	0	0	17	s+	+ 4.0
18	s	-	+ 1.97	18	s-	+ 1.1
19	0	-	0	19	s?	- 1.5
20	s+	-	+ 5.57			

gesetzt, daß die benutzte Elementarzelle nicht eine Pseudozelle ist, gibt es kaum eine zweite Möglichkeit der Covellinstruktur. Und selbst wenn man diese Voraussetzung fallen läßt, was übrigens von keiner eigenen Beobachtungstatsache verlangt wird, kann die Abweichung offenbar nicht sehr bedeutend sein. Die hier angegebene Covellinstruktur muß somit als die richtige gelten. — Eigentlich sollten auch die möglichen Anordnungen der Raumgruppe C_{6v}^4 näher diskutiert werden; ich habe auch mehrmals im Laufe der Arbeit diese Anordnungen zu verwenden versucht. Ich bin aber zu dem Ergebnis gekommen, daß im Falle von C_{6v}^4 die Parameterwerte so zu wählen sind, daß die Struktur mit der angegebenen praktisch identisch wird.

Wir haben diese Struktur ohne jede Annahme über Atomabstände und Anordnungsweise hergeleitet. Um so befriedigender ist es, daß die Struktur durchaus plausible Atomabstände liefert, und daß sie ein — wenn auch spezielles — Schichtengitter darstellt, wie aus der Fig. 73 deutlich ersichtlich ist.

rt sein; der
eichen. Der
genau dem-
instimmung
schwierigen
dies auch

stellt anzu-
übrigen 4S
eine viel zu
Es handelt
t (4a). Die

$h - k = 1,$
2, 5, ...).

ne genaue
ist kaum
Genauig-
chnen wir
erücksich-

73.

le sind sie
n Zahlen
mit stark
gen. Aus
rauchbar
ß v nicht
Intensi-
zwischen

zt. Man
Voraus-

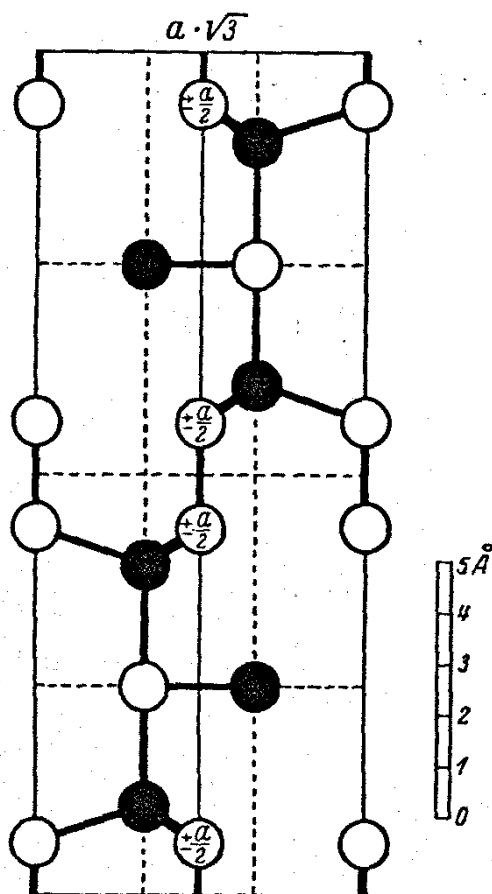


Fig. 1. Elementarzelle des Covellins auf $11\bar{2}0$ projiziert. Schwarze Kreise Cu , leere Kreise S . Die unbezeichneten Atome liegen in der Zeichenebene; bei den übrigen sind die Abstände von der Zeichenebene angegeben.

im Abstand $2,20 \text{ \AA}$. Die 2-zähligen Cu und S bilden ebene $Cu-S$ Schichten. Die Cu kommen einander niemals näher als $3,2 \text{ \AA}$.

Zusammenfassung.

Aus einer Reihe von Dreh- und Schaukelaufnahmen und einer Laueaufnahme ergab sich für den Covellin — CuS — die folgende Struktur: Hexagonale Elementarzelle mit den Dimensionen $a = 3,75 \text{ \AA}$ und $c = 16,2 \text{ \AA}$. Als die besten Werte wurden jedoch mit Rücksicht auf frühere Messungen (Roberts u. Ksanda, Gossner u. Mussnug, Alsén) die folgenden angesehen:

$$a = 3,80 \text{ \AA}, \quad c = 16,4 \text{ \AA}, \quad c/a = 4,32.$$

Diese Zelle enthält $6 CuS$. Höchstsymmetrische Raumgruppe D_{6h}^1 ($C 6/mmc$).

Die Atome zweier benachbarter S -Schichten stehen einander gegenüber im Abstand etwa $2,05 \text{ \AA}$. Dies entspricht fast genau dem Abstände $S-S$ in Pyrit und darf somit als eine Stütze für den Parameterwert $\frac{1}{16}$ angesehen werden. Die Cu , welche 4-zählige Lagen einnehmen, sind je von 4 S , welche die Ecken eines fast regulären Tetraeders bilden, umgeben. Abstände $Cu-S$ etwa $2,32$ und $2,35 \text{ \AA}$. Drei Ecken jedes Tetraeders werden von Atomen aus den erwähnten reinen S -Schichten gebildet. Die vierte Ecke wird von einem der 2-zähligen S gebildet und gehört gleichzeitig zum Nachbartetraeder. Die S der letzteren Art spielen also eine wesentlich andere Rolle als die übrigen. Sie sind in Abständen von etwa $2,35 \text{ \AA}$ und $2,20 \text{ \AA}$ von 5 Cu , welche die Ecken einer trigonalen Bipyramide bilden, umgeben. Auch die 2-zähligen Cu sind wesentlich anders als die 4-zähligen angeordnet. Sie sind in erster Sphäre nur von 3 S umgeben, und zwar

Punktlagen:

Für Cu $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{u}$; $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - u$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u + \frac{1}{2}$ mit $u = 0,107 (\pm ,001)$
und $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$.

Für S $00v$; $00\bar{v}$; $0, 0, \frac{1}{2} - v$; $0, 0, v + \frac{1}{2}$ mit $v \sim \frac{1}{16}$
und $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$.

Auf Grund des vorhandenen Beobachtungsmaterials ergab sich diese Struktur als die einzig mögliche, und sie erklärt auch die beobachteten Intensitäten in vortrefflicher Weise. Eine wesentlich abweichende Struktur wäre anscheinend nur denkbar, falls sich die benutzte Elementarzelle als Pseudozelle offenbaren sollte, und selbst in diesem Falle könnte die Abweichung nur die S -Anordnung betreffen. Das vorhandene Beobachtungsmaterial ist aber trotz des bisweilen starken Asterismus als sehr gut zu bezeichnen, und da es kein Anzeichen einer größeren Zelle enthält, darf man die angegebene Struktur als die richtige ansehen.

Die Struktur, welche unter der Annahme eines Atomgitters (Streuvermögen $Cu = 2, S = 1$) rein röntgenmäßig hergeleitet wurde, findet außerdem darin eine Stütze, daß die daraus folgenden Atomabstände durchaus plausibel sind ($S-S \sim 2,05 \text{ \AA}$, $Cu-S = 2,20 \text{ \AA}$ bis $2,35 \text{ \AA}$), und auch daß die Struktur ein Schichtengitter darstellt, wie es die ausgezeichnete Spaltbarkeit des Covellins erwarten läßt.

Den Herren Prof. Dr. A. Hutchinson und J. D. Bernal spreche ich an dieser Stelle für die freundliche Aufnahme in das mineralogische Laboratorium der Universität Cambridge (England), wo die experimentelle Arbeit ausgeführt wurde, meinen ergebensten Dank aus.

Oslo, Mineralogisch-geologisches Museum im April 1932.

Eingegangen am 8. April 1932.