

den Ursprung geht, erzeugt und weist 46% Leerstellen auf. Begründet durch die ungleiche Ladung der M(21)- und M(22)-Positionen ziehen die Atome auf der M(21)-Position die umgebenden Sauerstoffatome stärker an als die Atome auf der M(22)-Position des O(11)-Atom. Der Mangel an Ladungen der M(22)-Position hat eine Änderung der Position des O(11)-Atoms hin zu den Kationen zur Folge.

Zusätzlich zum unterschiedlichen Chemismus zwischen der umgewandelten Struktur und der unter (b) erwähnten Struktur treten noch weitere Abweichungen auf. Die M(2)-Position des umgewandelten Kristalls hat 15% Leerstellen, im Gegensatz zu der Struktur (b), deren M(2)-Position voll besetzt ist. Außerdem haben die Strukturen eine unterschiedliche Verteilung der Ca- und Na-Atome.

Literatur

1. Baumgartner, O., Völlenknecht, H.: Z. Kristallogr. **146** (1977) 261.
2. Fischer, R. X., Tillmanns, E.: Z. Kristallogr. **166** (1984) 245.
3. Ohsato, H., Maki, I., Takéuchi, Y.: Acta Crystallogr. **C41** (1985) 1575.
4. Ohsato, H., Takéuchi, Y., Maki, I.: Acta Crystallogr. **C42** (1986) 934.

E. Nowack¹, D. Schwarzenbach², W. Gonschorek³ und Th. Hahn¹ (¹ Inst. f. Kristallographie, RWTH Aachen, ² Inst. de Cristallographie, Université de Lausanne, ³ Inst. f. Phys. Chemie, TH Darmstadt). **Deformationsdichten in CoS₂ und NiS₂ mit Pyritstruktur.**

Um die Variation der Elektronendichte in isotypen Verbindungen mit Pyritstruktur und dabei speziell die Rolle der 3d-Elektronen zu untersuchen, wurden Deformationsdichten an CoS₂ und NiS₂ mittels Röntgenbeugung bestimmt; damit wird ein Vergleich mit den Resultaten an FeS₂ [1] ermöglicht.

Kristalle der Verbindungen MS₂ (M = Fe, Co, Ni) kristallisieren kubisch, Raumgruppe Pa $\bar{3}$ (Nr. 205). M besetzt die Punktlage 4a, $\bar{3}$ in 0,0,0 und ist verzerrt oktaedrisch koordiniert von S (Punktlage 8c, $\bar{3}$ in x,x,x), das wiederum von drei M- und einem S-Nachbarn verzerrt tetraedrisch umgeben ist.

Drei Datensätze (AgK α -Strahlung) hoher Auflösung wurden unter unterschiedlichen experimentellen Bedingungen gemessen (Tabelle 1). Nach entsprechenden Korrekturen wurden Kleinste-Quadrate-Verfeinerungen nach $|F|^2$, $w = 1/\sigma^2 (|F|^2)$, durchgeführt mit dem Programm LSEXP, das in [2] beschrieben ist. Verfeinerungen konventioneller Strukturparameter führten zu $R = 1,5\%$, $wR = 2,7\%$, GOF = 1,41 (CoS₂), $R = 3,7\%$, $wR = 4,8\%$, GOF = 0,96 (NiS₂ 295 K), $R = 1,6\%$, $wR = 2,1\%$, GOF = 1,25 (NiS₂

Tabelle 1. Gitterkonstanten, experimentelle Bedingungen und Verfeinerungsergebnisse (Verfeinerungen einschließlich Multipolparametern).

	CoS ₂ (295 K)	NiS ₂ (295 K)	NiS ₂ (145 K)
<i>a</i> [Å]	5,5385(2)	5,6865(3)	5,6765(1)
Kristalle, Dimensionen [mm]	Kugel, Ø 0,165 ($\mu R = 0,52$)	3 Bruchstücke: I: 0,005 × 0,016 × 0,092 II: 0,010 × 0,029 × 0,037 III: 0,014 × 0,046 × 0,100	Kugel, Ø 0,200 ($\mu R = 0,62$)
Monochromatisierung	Graphit (002)	Pd-Filter/Rh-Filter	Graphit (002)
beobachtete (<i>I</i> > 0), unabh. Reflexe	743	I: 68 II: 138 III: 748 } insgesamt 954	1113
Ausschnitt d. rez. Raums; ($\sin \theta/\lambda$) _{max}	volle Kugel; 1,49	I: volle Kugel; 0,64 II: volle Kugel; 0,81 III: Viertelkugel; 0,61 < $\sin \theta/\lambda$ < 1,46	Halbkugel; 1,63
M $\begin{cases} U_{11} [\text{Å}^2] \\ U_{12} \end{cases}$	$\begin{cases} 0,00436(4) \\ 0,00002(3) \end{cases}$	$\begin{cases} 0,0057(1) \\ 0,0006(2) \end{cases}$	$\begin{cases} 0,00300(2) \\ 0,00011(3) \end{cases}$
S $\begin{cases} x \\ U_{11} \\ U_{12} \end{cases}$	$\begin{cases} 0,38987(1) \\ 0,00446(3) \\ -0,00010(2) \end{cases}$	$\begin{cases} 0,39482(6) \\ 0,0049(2) \\ -0,00006(8) \end{cases}$	$\begin{cases} 0,39454(1) \\ 0,00287(2) \\ -0,00007(1) \end{cases}$
$Y_{\text{Ext,min}}^a$	0,63	0,86	0,63
$R(F)$	1,189%	3,536%	1,358%
$wR(F ^2)$	1,993%	4,456%	1,656%
GOF($ F ^2$)	1,0458	0,8962	0,9887

^a Isotroper Extinktionsfaktor ($F_{\text{obs}} = y_{\text{Ext}} F_{\text{corr}}$); Lorentz-Mosaik-Verteilung.

145 K). Zusätzliche Verfeinerung der Population der S-Punktlage mit Daten hoher Ordnungen ($\sin \theta/\lambda > 0,85 \text{ \AA}^{-1}$) ergab für beide Verbindungen ein Verhältnis S:M = 1,97. Der von Krill et al. [3] gefundene Zusammenhang zwischen Gitterkonstante und Stöchiometrie in NiS_x bestätigt die Abweichung vom idealen Wert 2. In den folgenden Verfeinerungen der Multipol- und Standardparameter wurden $x = 1,97$ zugrundegelegt. Endgültige Ergebnisse dieser Verfeinerungen zeigen Tabelle 1 (Standardparameter) und Abbildung 1 (statische Deformationsdichte).

Die Schnitte durch die Deformationsdichte der Metallatome zeigen deutliche Elektronendichtemaxima, die in Richtung der Flächenmitten des koordinierenden S₆-„Oktaeders“ weisen, wobei sich die beiden auf der dreizähligen Achse liegenden Maxima von den übrigen sechs unterscheiden. Diese zu den Oktaederflächen gerichteten Maxima weisen auf eine bevorzugte Besetzung der „t_{2g}“-Orbitale hin, während die Minima in Richtung

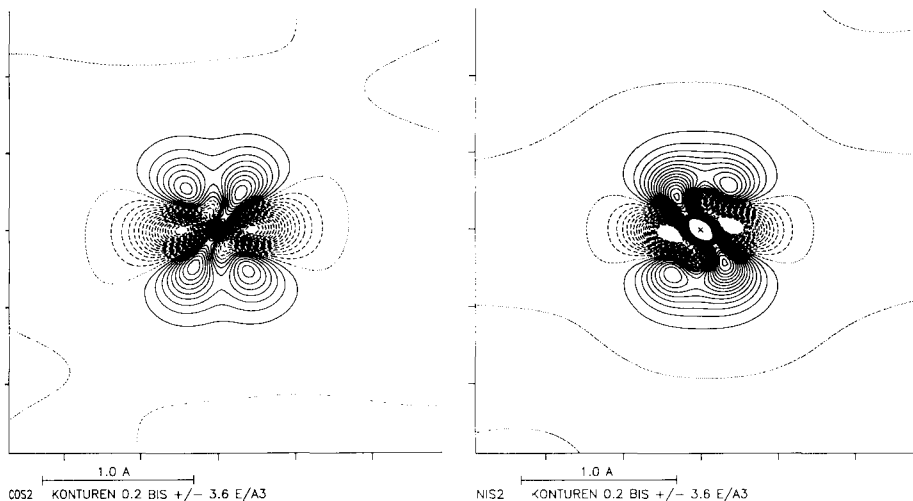


Abb. 1. Deformationsdichten von CoS_2 (295 K) und NiS_2 (145 K). Schnitt durch das Metallatom; die Ebene enthält horizontal die Verbindungslinie zwischen M und benachbarten S Atomen und diagonal (links unten – rechts oben) die dreizählige Achse.

der S-Nachbarn auf eine schwache Besetzung der auf die Liganden weisenden Orbitale deuten. Als nächster Schritt ist die Berechnung der Orbitalbesetzungen aus den verfeinerten Multipolparametern vorgesehen.

Literatur

1. Stevens, E. D., DeLucia, M. L., Coppens, P.: *Inorg. Chem.* **19** (1980) 813.
2. Restori, R., Schwarzenbach, D.: *Acta Crystallogr.* **B42** (1986) 201.
3. Krill, G., Lapierre, M. F., Gautier, F., Robert, C., Czjzek, G., Fink, J., Schmidt, H.: *J Phys. C – Solid State Phys.* **9** (1976) 761.

H. Oelkrug und W. Prandl (Inst. f. Kristallographie der Universität Tübingen). **Ein Flat-Cone-Röntgendiffraktometer für tiefe Temperaturen.**

Wir berichten über den mechanischen Aufbau, die Ansteuerung und die Auflösungsfunktion eines Diffraktometers, das für schnelle Messungen vor allem der diffusen Streuung im Temperaturbereich von 12 bis 300 K ausgelegt ist.