

Die Kristallstruktur von $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$

VON G. GATTOW

Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität Göttingen, Deutschland

(Eingegangen am 12. März 1957)

The preparation and properties of $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$ are described. The unit cell is tetragonal with the symmetry $I\bar{4}$; $a = 10.25$, $c = 3.84$ Å ($Z = 2 \text{ NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$). The x and y coordinates have been determined by projection parallel to $[001]$. For the determination of the z parameters the 'trial-and-error' method was used. The NH_4 are in the special positions $2(c)$; all the other atoms are in general positions $8(g)$. The structure can be described as consisting of strings of a distorted Cu-lattice which are linked together by statistically distributed Cu, and of parts of a distorted NH_4S -lattice of the CsCl-type. Therefore, the formula of the compound can be written $\text{NH}_4\text{S}_4\text{Cu}_4(\text{Cu}_3)_4$.

Einleitung

$\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$ wurde erstmalig von Merz & Weith (1869) dargestellt und als orthorhombisches Cu_2S (mit 4–5% $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) beschrieben. Priwoznik (1872, 1873, 1874) und Heumann (1873, 1874) konnten kein NH_4 nachweisen und hielten die Verbindung für reines Cu_2S in einer rhombischen Modifikation. Posnjak, Allen & Merwin (1915, 1916) fanden auf Grund sorgfältig durchgeführter Analysen die Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$ und eine tetragonale Symmetrie mit dem goniometrisch ermittelten Achsenverhältnis $c/a = 1,526$.

Darstellung und Eigenschaften von $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$

Lässt man auf fein granuliertes Kupfer eine $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung bei 20°C . und einem H_2 - oder N_2 -Druck von ungefähr 200 mm. Hg einwirken, dann entstehen nach 2–3 Monaten unter H_2 -Entwicklung neben undefinierten pulverförmigen Kupfer-Schwefel-Phasen schwarze Nadeln der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$. Eine wesentliche Beschleunigung der Reaktion lässt sich durch geringen Zusatz von löslichen Pt^{4+} -Verbindungen erzielen; Ag^+ - oder Hg^{2+} -Verbindungen haben keinen sichtbaren Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion (Gattow, 1957).

Die Nadeln wurden unter dem Mikroskop von anhaftenden Verunreinigungen befreit und an je 5–6 mg. Substanz die Zusammensetzung nach den Methoden der organischen Mikroanalyse bestimmt*:

	Analysenwerte				
	Cu (%)	S (%)	N (%)	H (%)	Σ (%)
Berechnet:	75,25	21,70	2,37	0,68	100,00
Gefunden:	75,8	20,8	2,23	0,7	99,53

Das $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$ bildet schwarze, metallisch glänzende Nadeln (ca. $2 \times 0,05 \times 0,05$ mm.), die eine aus-

* Die Analysen wurden von Herrn Dr O. Pfundt, Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen, durchgeführt.

geprägte Spaltbarkeit in der Längsrichtung ($\parallel c$) besitzen. Die Substanz zersetzt sich bei starkem Reiben und bei längerem Aufbewahren unter Wasser oder NH_3 -Lösung; Erhitzen auf 80°C . bei 760 mm. Hg führt unter Beibehaltung der Kristallform zu $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$ (analytisch bestimmt*: 77,72% Cu und 22,23% S; berechnet: 77,62% Cu und 22,38% S); dieser Vorgang ist irreversibel.

Versuche, auf ähnlichem Wege analoge Verbindungen herzustellen, bei denen Cu durch Ag, bzw. S durch Se oder Te, bzw. NH_4 durch K oder Na teilweise oder vollständig ersetzt sind, schlugen fehl. Monatelanges Einwirkenlassen von Alkalisulfid- oder selenidlösungen oder NH_3 auf Cu_2S oder $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$, Cu_2Se oder $\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$ (vgl. Gattow & Schneider, 1956), Ag_2S oder Ag_2Se führte ebenfalls zu keinem brauchbaren Ergebnis.

Gitterkonstanten und Raumgruppe

Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte mittels Pulveraufnahmen mit $\text{Cu } K\alpha$ -, $\text{Fe } K\alpha$ - und $\text{Cr } K\alpha$ -Strahlung. Wegen der häufigen Koinzidenzen wurden ebenfalls Drehkristallaufnahmen von $[001]$ für diese Bestimmung herangezogen. $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$ kristallisiert tetragonal mit den Gitterkonstanten

$$a = 10,25 \pm 0,02, \quad c = 3,84 \pm 0,01 \text{ \AA}; \quad c/a = 0,374_6.$$

Die Dichte wurde pyknometrisch zu $d_4^{25} = 5,07$ g.cm.⁻³ (Einwaage: ca. 70 mg.) ermittelt; mit einem Zellinhalt von $2 \text{ NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$ errechnet man die röntgenographische Dichte zu $d_R = 4,86$ g.cm.⁻³.

Die Laue-Symmetrie ist $4/m-C_{4h}$; auf Grund der beobachteten systematischen Auslöschungen $[(hkl)]$ nur mit $h+k+l = 2n$ vorhanden] sind die folgenden Raumgruppen charakteristisch:

$$I4/m-C_{4h}^5, \quad I4-C_4^5 \quad \text{und} \quad I\bar{4}-S_4^2.$$

Im Zuge der Strukturbestimmung ergab sich als wahrscheinlichste Raumgruppe $I\bar{4}-S_4^2$.

Strukturbestimmung

Für die Untersuchung wurden Kristallnadeln der Dimensionen ca. $1 \times 0,03 \times 0,03$ mm. verwendet. Mittels Äquator-Weissenberg-Aufnahmen um $[001]$ mit Cu $K\alpha$ -Strahlung (Ni-Folie) konnten die Interferenzen bis zu einem $\sin \theta/\lambda = 0,64 \text{ \AA}^{-1}$ erfasst werden. Die $hk0$ -Intensitäten wurden nach der 'multiple-exposure method' aus einer Serie von Aufnahmen an konstant betriebener Röhre mit geometrisch steigenden Belichtungszeiten von 1,5 bis zu 48 Stunden im Vergleich zu einer Intensitätsskala geschätzt (Genauigkeit: 20–25%). Die Absorption brauchte wegen der Kleinheit des Kristalls nicht berücksichtigt zu werden. Die Lorentz-Polarisationsfaktoren und die $(\sin \theta/\lambda)$ -Werte für die einzelnen Reflexe wurden graphisch ermittelt.

Zur Berechnung der Strukturamplituden wurde die Atomstreucurve für Cu aus den Angaben für Cu^+ von Berghuis *et al.* (1955), für kleine $(\sin \theta/\lambda)$ -Werte in Anlehnung an die Cu-Werte von Pauling & Sherman (1932), korrigiert. Für S benutzten wir die Atomstreucurve nach Viervoll & Ögrim (1949). Als Streuvermögen für NH_4 legten wir die Werte von N³-zugrunde, die aus den Angaben von McWeeny (1951) für N und Ne interpoliert wurden. Bei den Berechnungen zeigte es sich, dass die Atomstreuwerte aus den *Internationalen Tabellen* für Cu völlig unzureichend sind.

Die Summationen bei der Berechnung der Patterson- und Fourier-Synthesen (6° und 12°) wurden mit den neuen Beevers-Lipson-Streifen (Beevers, 1952) durchgeführt.

Es wurde eine Patterson-Projektion nach $[001]$ für eine Zelle mit $a' = a/\sqrt{2} = 7,25 \text{ \AA}$ (Indices der Re-

flexe: $h'k'0$, $Z' = 1 \text{ NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$) gerechnet, die in Fig. 1 wiedergegeben ist. Das Bild der Projektion ist durch

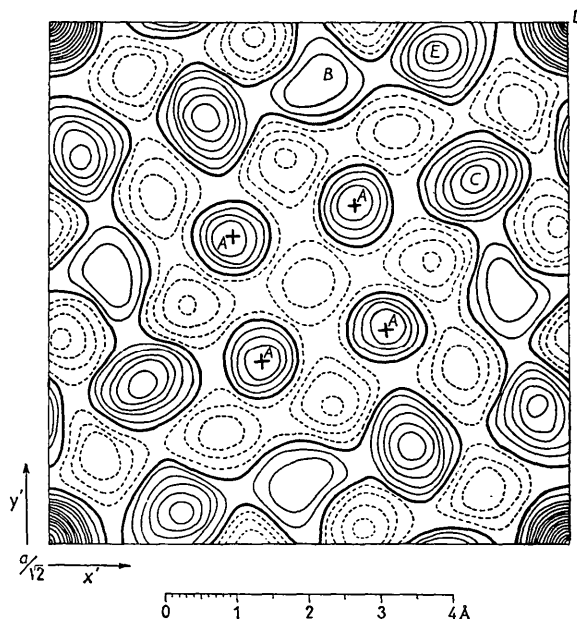


Fig. 1. Relative Patterson-Projektion nach $[001]$.

den sehr starken 410-Reflex geprägt. Es wurde eine 'zugespitzte' Synthese ('sharpened') nach Patterson (1935) (vgl. z. B. Booth & Wrinch, 1949) unter Verwendung 'unitärer' Atomformamplituden gerechnet, deren Projektion keine Auflösung der Maxima zeigte. Unter der Annahme, dass die fast kreisförmigen

Tabelle 1. Vergleich zwischen F_c und F_o .

Modell I		Modell II		Modell I		Modell II		Modell I		Modell II	
$h'k'0$	F_c	F_c	F_o	$h'k'0$	F_c	F_c	F_o	$h'k'0$	F_c	F_c	F_o
100	+68,4	+67,6	66,7	720	+10,5	+20,2	11,4	550	-13,7	-7,6	11,7
200	-24,8	+13,6	4,9	820	+8,9	+9,4	9,5	650	-32,5	-31,2	30,4
300	-59,0	-47,8	50,1	920	+4,3	+3,5	3,5	750	-7,1	-7,6	7,5
400	-46,4	-39,2	36,0								
500	-3,5	+9,5	4,6	130	-12,0	-26,6	26,8	160	-24,5	-24,7	26,2
600	+28,7	+18,9	21,2	230	+18,1	+15,4	16,2	260	-36,5	-34,7	32,8
700	+28,1	+28,9	27,2	330	-4,9	+9,3	4,1	360	+0,6	-0,1	(3,7)
800	-8,3	-6,5	6,5	430	-5,3	-15,4	6,6	460	-3,2	-9,4	11,5
900	-3,5	-2,0	(2,2)	530	+26,4	+17,2	16,1	560	+0,1	+1,1	(3,3)
				630	-20,1	-22,1	14,0	660	-2,3	-5,4	(2,8)
110	-11,4	-30,3	26,0	730	-6,1	-4,6	(3,5)	760	-3,0	-2,8	(1,9)
210	-7,3	-29,0	23,6	830	-4,1	-6,0	6,0				
310	-45,4	-70,5	60,9					170	-3,2	+0,2	(3,7)
410	-106,7	-107,0	116,1	140	+31,8	+7,2	15,5	270	-12,7	-13,2	10,3
510	-27,5	-19,2	20,9	240	+51,6	+46,5	46,5	370	-2,6	+1,2	(3,4)
610	-17,4	+5,1	7,2	340	+34,5	+46,8	35,8	470	-12,5	-9,5	10,1
710	+28,3	+27,8	26,2	440	+13,9	+11,6	13,1	570	+9,7	+12,7	8,6
810	+4,6	+0,5	(2,0)	540	-4,3	+3,2	(3,7)	670	+11,6	+10,1	10,6
910	+1,4	-0,4	(3,1)	640	-26,1	-24,5	20,8				
				740	+3,1	+2,8	(3,1)	180	-14,5	-14,1	14,3
120	-62,0	-39,8	42,0	840	+7,4	+6,6	6,5	280	-9,7	-15,4	(3,1)
220	+44,8	+43,3	50,3					380	-5,4	-6,6	6,6
320	+15,4	+19,8	16,2	150	+6,8	+10,2	(3,4)	480	-8,0	-9,4	6,4
420	-11,8	-9,1	6,1	250	+11,0	+16,1	14,6				
520	+30,8	+37,8	28,6	350	+26,7	+43,8	42,5	190	+1,3	+2,8	(2,1)
620	+13,4	+14,9	15,7	450	+19,6	+10,4	14,7	290	-3,4	-3,4	(1,9)

Maxima *A* in der Patterson-Projektion die Lagen von 4 Cu wiedergeben (entsprechende Vektoren: *DC* und *DE*), wurde mit intensitätsstarken *h'k'0*-Reflexen bis zur 4. Ordnung (mit einem *B*-Wert des Konvergenzfaktors von $4,0 \text{ \AA}^2$) eine vorläufige 12° -Fourier-Synthese gerechnet, in deren Projektion zusätzliche 'peaks' bei den Maxima *B*, *C* und *D* der Fig. 1 auftraten. Berücksichtigt man die ungefähren 'peak'-Höhen, dann lässt sich der flache Hügel bei *D* dem NH_4 zuordnen; eine Unterscheidung, ob das restliche Kupfer, bzw. der Schwefel auf den Punkten *B* oder *C* sitzt, ist vorerst nicht möglich. Aus diesem Grunde wurde mit zwei Modellstrukturen weitergerechnet (Modell I: Cu auf den Punkten *A* und *C*, S auf *B*; Modell II: Cu auf *A* und *B*, S auf *C*).

Mit den so gefundenen rohen Parameterwerten wurden unter Vernachlässigung von NH_4 vorläufige Fourier-Projektionen gerechnet und schrittweise verfeinert. Dabei zeigte es sich, dass ein Teil des Kupfers (bei *B*, bzw. *C*) statistisch zu $\frac{2}{3}$ eine Punktlage besetzt. Bei der letzten Verfeinerung (6° -Synthese) wurde auch das NH_4 berücksichtigt und abschliessend eine ($F_o - F_c$)-Synthese durchgeführt.

Eine Entscheidung, welches Modell für die Struktur des $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$ zutrifft, ist aus den Fourier-Projektionen nicht möglich, da die Vorzeichen der F_c -Werte (insgesamt 69) mit Ausnahme von 4 als sehr schwach beobachteten Reflexen, für beide Modelle die gleichen Vorzeichen besitzen. Ein Vergleich der F_c -Werte in Tabelle 1 zeigt jedoch, dass bis zu einem $\sin \theta/\lambda$ von 0,28 die F_c -Werte von Modell I von den beobachteten

F_o -Werten zum Teil stark abweichen, während die Werte von Modell II eine gute Übereinstimmung zeigen (vgl. auch die Unterschiede in den *R*-Faktoren an späterer Stelle). Somit scheint bewiesen zu sein, dass im $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$ die Atome nach Modell II angeordnet sind. Fig. 2 zeigt die Fourier-Projektion der Elementarzelle nach [001]. Der *B*-Wert des Konvergenzfaktors für die F_o betrug $2,0 \text{ \AA}^2$.

Es ergeben sich also in der Raumgruppe $\bar{1}4$ folgende Punktlagenbesetzungen ($a = 10,25 \text{ \AA}$):

	$(0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) +$
2 NH_4 auf 2(c)	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$
8 Cu auf 8(g)	$x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z; y, \bar{x}, \bar{z}; \bar{y}, x, \bar{z}$
6 Cu auf 8(g)	$x, y, z; \text{ usw.}$
8 S auf 8(g)	$x, y, z; \text{ usw.}$

Die gefundenen *x*- und *y*-Parameter sind in Tabelle 3 angegeben. Die mit diesen endgültigen Parameterwerten berechneten Strukturamplituden F_c (für Modell I und Modell II) und die beobachteten absoluten Strukturamplituden F_o sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die F_c beziehen sich auf eine Formel-einheit in der Elementarzelle, die *h'k'0* gelten für die Zelle mit einer Kantenlänge $a/\sqrt{2}$. Die eingeklammerten F_o -Werte sind nicht beobachtet worden; an ihrer Stelle sind die wahrscheinlichen Werte nach Hamilton (1955) aufgeführt, die man erhält, wenn man $I = \frac{1}{3} I_{\text{min}}$ setzt (I_{min} = schwächste noch beobachtete Intensität) und daraus das entsprechende F_o berechnet. Der isotrope Temperaturfaktor, dessen *B*-Wert sich aus der Steigung der Geraden von $\ln(F_o/F_c)$ gegen $\sin^2 \theta/\lambda^2$ ergab, beträgt $\exp[-3,6(\sin \theta/\lambda)^2]$. Aus dem Schnittpunkt dieser Geraden mit $\sin^2 \theta/\lambda^2 = 0$ liess sich der Umrechnungsfaktor von relative auf absolute F_o ermitteln. Der Zuverlässigkeitsfaktor ($R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$) beträgt $R_1 = 0,14_8$ (für Modell I: $R'_1 = 0,24_4$). Werden auch die nicht beobachteten Reflexe berücksichtigt, so wird $R_2 = 0,17_5$ (für Modell I: $R'_2 = 0,25_9$).

Da es wegen der nadelförmigen Gestalt der Kristalle praktisch nicht möglich war, Aufnahmen um [100] durchzuführen, mussten die *z*-Parameter nach der *trial-and-error*-Methode bestimmt werden. Es wurden Intensitätsdaten aus equi-inclination-Weissenberg-Aufnahmen der 1. Schichtlinie um [001] (Cu $K\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter) gesammelt.

Bei der Berechnung der $\sqrt{F_o^2}$ -Werte wurde von der Annahme ausgegangen, dass die Abstände von S zu seinen drei benachbarten Cu gleich gross sind. Unter Ausnutzung der Symmetrieelemente werden fast gleiche Cu \leftrightarrow S-Abstände erreicht, wenn sich Cu auf der Höhe $\frac{2}{3}$ und S auf $\frac{1}{3}$ befindet. Die *z*-Parameter der statistisch verteilten Cu (= $\text{Cu}_{\frac{2}{3}}$) wurden bei den Berechnungen variiert und es zeigte sich, dass die relativ beste Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden dann erreicht wird, wenn die vier Abstände $\text{Cu}_{\frac{2}{3}} \leftrightarrow$ S gleich gross sind. Die so gefundenen *z*-Parameter sind in der Tabelle 3 wiedergegeben. Einen Vergleich zwischen F_o und

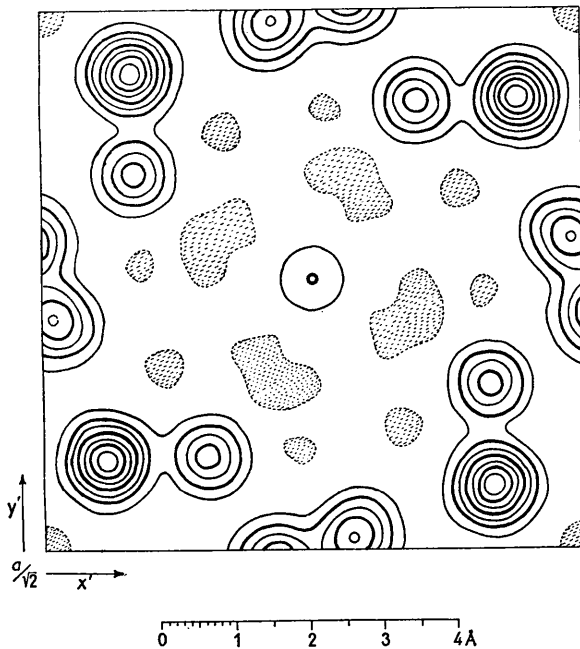


Fig. 2. Absolute Fourier-Projektion nach [001]. Der Konvergenzfaktor für die F_o beträgt $\exp[-2,0(\sin \theta/2)^2]$. Die Höhenschichtlinien sind stark von 10 zu 10 e. \AA^{-2} mit einer Unterteilung in 5 e. \AA^{-2} (dünne Strichstärke) gezeichnet. Gebiete scheinbar negativer Elektronendichte schraffiert.

$\sqrt{F_c^2}$ bis zu $\Sigma(h^2+k^2+l^2) = 98$ (39 Reflexe) gestattet die Tabelle 2. Die $\sqrt{F_c^2}$ sind auf $1 \text{ NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$ bezogen, die

Tabelle 2. Vergleich zwischen $\sqrt{F_c^2}$ und F_o

hkl	$\sqrt{F_c^2}$	F_o	hkl	$\sqrt{F_c^2}$	F_o
101	1,0	(0,4)	541	2,6	1,8
301	8,2	6,7	741	2,7	2,5
501	4,8	5,3	941	1,2	1,5
701	1,8	1,1			
901	2,3	2,9	251	1,5	1,4
			451	1,0	(0,6)
211	1,7	1,8	651	3,8	2,4
411	125,0	124,0	851	1,0	1,8
611	2,3	1,5			
811	2,5	2,2	161	1,6	3,0
			361	3,8	3,6
121	1,6	1,8	561	1,3	(0,7)
321	5,7	5,6	761	2,8	2,9
521	3,6	2,8			
721	2,4	1,8	271	4,7	4,3
921	1,8	1,7	471	0,7	0,8
			671	0,5	1,0
231	1,6	(0,5)			
431	4,4	4,8	181	2,5	2,2
631	0,4	1,1	381	2,2	2,3
831	2,0	1,7	581	0,6	0,6
141	1,4	1,5	291	2,6	2,6
341	3,6	3,9	491	0,2	(0,7)

hkl -Werte gelten für die Zelle mit $a = 10,25 \text{ \AA}$. Der B -Wert des Temperaturfaktors beträgt auch hier $3,6 \text{ \AA}^2$. Die eingeklammerten F_o -Werte wurden nicht beobachtet, an ihrer Stelle sind die nach Hamilton (1955) berechneten aufgeführt. Der R -Faktor beträgt $R_1 = 0,07_6$ und bei Berücksichtigung der nichtbeobachteten Reflexe $R_2 = 0,09_1$. Die kleinen Werte des Zuverlässigkeitsfaktors sind durch die gute Übereinstimmung von F_o und $\sqrt{F_c^2}$ des extrem starken Reflexes 411 bedingt. Berechnet man die R -Faktoren ohne diesen starken Reflex, dann wird $R'_1 = 0,17_9$ und $R'_2 = 0,21_0$.

Abschliessend wurde zur Bestätigung der gefundenen Parameter, die in Tabelle 3 wiedergegeben sind,

Tabelle 3. Parameter

Atomart	Punkt- lage	x	y	z
8 Cu	8(g)	$0,141 \pm 0,003$	$0,025 \pm 0,003$	$0,75_0 \pm 0,02$
6 Cu(=8Cu $\frac{3}{4}$)	8(g)	$0,226 \pm 0,005$	$0,198 \pm 0,005$	$0,35_4 \pm 0,02$
8 S	8(g)	$0,432 \pm 0,005$	$0,263 \pm 0,005$	$0,25_0 \pm 0,02$

Tabelle 4. Interatomare Abstände

(Maximale Fehlerbreite: $\pm 0,1 \text{ \AA}$)

Abstände (\AA)		Abstände (\AA)	
Cu \leftrightarrow 4 Cu	2,83	Cu $\frac{3}{4}$ \leftrightarrow 1 Cu $\frac{3}{4}$	1,64, 2,97
\leftrightarrow 1 Cu	2,94	\leftrightarrow 2 S	2,25, 2,85
\leftrightarrow 1 S	2,31	\leftrightarrow 1 S	2,76, 4,11
\leftrightarrow 2 S	2,37	\leftrightarrow 1 Cu	2,48, 2,66
S \leftrightarrow 2 S	3,84, 3,93		3,04, 3,18
\leftrightarrow 8 NH $_4$	3,38		3,81
\leftrightarrow 2 Cu $\frac{3}{4}$	2,25		

noch eine Pulveraufnahme bis zu einem $\sin \theta/\lambda$ von 0,35 ausgewertet. Auch hier ist die Übereinstimmung

zwischen beobachteten und berechneten Werten zufriedenstellend.

Die x - und y -Parameter konnten auf $\pm 0,02 \text{ \AA}$ für Cu und $\pm 0,03$ bis $\pm 0,04 \text{ \AA}$ für S und für Cu $\frac{3}{4}$ bestimmt werden, je nachdem, wie gut sie sich in den Fourier-Projektionen ablesen lassen. Die Fehlerbreite der z -Parameter wurde auf maximal $\pm 0,08 \text{ \AA}$ geschätzt.

Beschreibung der Struktur

Die Projektion der Atomschwerpunkte nach $[001]$ ist in Fig. 3 wiedergegeben.

Im $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$ bilden die vollbesetzten Cu-Plätze untereinander tetragonale Disphenoide, die sich in Richtung der c -Achse, über gemeinsame Kanten aneinandergesetzt, erstrecken. Jedes Cu hat 4 nächste Cu-Atome im Abstände von $2,83 \text{ \AA}$ und 1 Cu in dem etwas grösseren Abstand von $2,94 \text{ \AA}$ (Cu \leftrightarrow Cu-Abstand im Gitter des metallischen Cu: $2,55 \text{ \AA}$). Die S sitzen innerhalb der Messgenauigkeit an den Ecken eines tetragonalen Prismas mit den Kantenlängen (S \leftrightarrow S =) $3,93 \times 3,93 \times 3,84 \text{ \AA}$; ähnliche Werte für S \leftrightarrow S wurden von Donnay (1955) im Digenit ($3,92 \text{ \AA}$), von Azaroff & Buerger (1955) im Cubanit ($3,70$ – $3,85 \text{ \AA}$) gefunden. Das NH $_4$ sitzt in der Mitte dieses Prismas und ist von 8 S im Abstände von $3,38 \text{ \AA}$ umgeben. Dieser NH $_4$ \leftrightarrow S-Abstand stimmt innerhalb der Fehlerbreite mit dem Wert (N \leftrightarrow S = $3,30 \text{ \AA}$) von West (1934), erhalten am NH $_4$ SH, überein. Die S sind so angeordnet, dass sie von drei Cu in fast gleichem Abstände umgeben sind: die S sitzen an der Spitze dreiseitiger Pyramiden mit den Abständen Cu \leftrightarrow S = $2,31$ ($1 \times$) und $2,37 \text{ \AA}$ ($2 \times$); jedes Cu hat 3 S in fast planarer Anordnung als nächste Nachbarn. Die besten in der Literatur angegebenen Cu \leftrightarrow S-Abstände betragen: $2,28$ – $2,34 \text{ \AA}$ im Cubanit (Azaroff & Buerger, 1955), $2,31$ und $2,33 \text{ \AA}$ im Enargit (Pauling & Weinbaum, 1934), $2,26$ und $2,29 \text{ \AA}$ im Stromeyerit (Frueh, 1955).

Die S-Prismen sind durch jedes S-Atom über 2 statistisch verteilte Cu (= Cu $\frac{3}{4}$) mit gleichen Abständen Cu $\frac{3}{4}$ \leftrightarrow S = $2,25 \text{ \AA}$ (je 4 mal) mit den benachbarten S-Prismen verbunden. Die statistisch verteilten Cu haben als nächste Nachbarn je 1 Cu $\frac{3}{4}$ im Abstände Cu $\frac{3}{4}$ \leftrightarrow Cu $\frac{3}{4}$ = $1,64$ und $2,97 \text{ \AA}$, je 2 S mit Cu $\frac{3}{4}$ \leftrightarrow S = $2,25$ und $2,85 \text{ \AA}$, je 1 S im Abstände Cu $\frac{3}{4}$ \leftrightarrow S = $2,76$ und $4,11 \text{ \AA}$ und je 1 Cu mit Cu $\frac{3}{4}$ \leftrightarrow Cu = $2,48$, $2,66$, $3,04$, $3,18$ und $3,81 \text{ \AA}$. Diese statistisch verteilten Cu verbinden ausserdem die Cu-Disphenoide untereinander. Zum Vergleich seien die kürzesten Abstände, die sich aus den ungefähren Angaben von Molé & Hocart (1954) am Digenit errechnen lassen, angegeben (Cu $_{\text{stat.}}$ = statistisch verteiltes Cu): Cu $_{\text{stat.}}$ \leftrightarrow Cu $_{\text{stat.}}$ = $3,16 \text{ \AA}$, Cu $_{\text{stat.}}$ \leftrightarrow Cu = $2,44$, $3,33 \text{ \AA}$ und Cu $_{\text{stat.}}$ \leftrightarrow S = $2,30$ und $3,48 \text{ \AA}$.

Eine Diskussion über die Art der statistischen Besetzung und über den extrem kurzen Cu $\frac{3}{4}$ \leftrightarrow Cu $\frac{3}{4}$ -Abstand ($1,64 \text{ \AA}$) ist aus dem vorliegenden Untersuchungsmaterial nicht möglich.

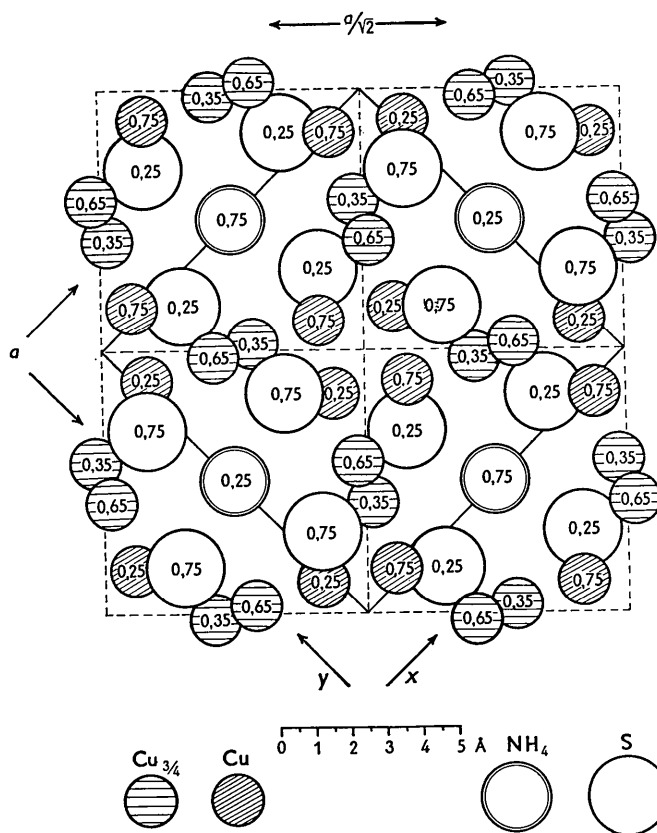


Fig. 3. Projektion der Atomschwerpunkte von $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$ nach $[001]$.

Auf Grund der Atomanordnung stellt der beschriebene Strukturtyp ein Übergangsglied zwischen intermetallischen Phasen und salzartigen, bzw. homöopolaren Verbindungen dar, bei dem einerseits die durch statistisch besetzte Cu untereinander verbundenen Reste eines aufgeweiteten verzerrten Kupfergitters vorliegen, andererseits deformierte Bausteine vom CsCl-Typ (Reste eines NH_4SH -Gitters) vorhanden sind. Die untersuchte Verbindung ist vom strukturellen Standpunkte aus als $\text{NH}_4\text{S}_4\text{Cu}_4(\text{Cu}_{\frac{1}{2}})_4$ zu formulieren.

Herrn Prof. Dr J. Zemann danke ich herzlichst für wertvolle Hinweise, mannigfache Anregungen und für seine Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr A. Schneider gilt mein Dank für viele klärende Diskussionen. Ein Teil der numerischen Berechnungen wurde in dankenswerter Weise von Frl. M. Binder durchgeführt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die dem Institut zur Verfügung gestellten apparativen Hilfsmittel.

Literatur

- AZAROFF, L. V. & BUEGER, M. J. (1955). *Amer. Min.* **40**, 213.
- BEEVERS, C. A. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 670.
- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, I. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
- BOOTH, A. D. & WRINCH, D. (1949). *Nature, Lond.* **163**, 169.
- DONNAY, G. (1955). *Carnegie Institute of Washington Year Book*, **54**, 136.
- FRUEH, A. J. (1955). *Z. Kristallogr.* **106**, 299.
- GATTOW, G. (1957). *Naturwissenschaften*, **44**, 87.
- GATTOW, G. & SCHNEIDER, A. (1956). *Z. anorg. Chem.* **286**, 296.
- HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.
- HEUMANN, K. (1873). *Ber. dtsh. chem. Ges.* **6**, 748.
- HEUMANN, K. (1874). *Liebigs Ann.* **173**, 21.
- MCWEENY, R. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 513.
- MERZ, V. & WEITH, W. (1869). *Z. Chem.* (5), **12**, 241.
- MOLÉ, R. & HOCART, R. (1954). *Bull. Soc. chim. Fr., Mém.* (5), **21**, 977.
- PATTERSON, A. L. (1935). *Z. Kristallogr.* **90**, 517.
- PAULING, L. & SHERMAN, J. (1932). *Z. Kristallogr.* **81**, 1.
- PAULING, L. & WEINBAUM, S. (1934). *Z. Kristallogr.* **88**, 48.
- POSNJAK, E., ALLEN, E. T. & MERWIN, H. E. (1915). *Econ. Geol.* **10**, 491.
- POSNJAK, E., ALLEN, E. T. & MERWIN, H. E. (1916). *Z. anorg. Chem.* **94**, 95.
- PRIWOZNIK, E. (1872). *Ann. Chem. Pharm.* **164**, 46.
- PRIWOZNIK, E. (1873). *Ber. dtsh. chem. Ges.* **6**, 1291.
- PRIWOZNIK, E. (1874). *Liebigs Ann.* **171**, 110.
- VIERVOLL, H. & ÖGRIM, O. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 277.
- WEST, C. D. (1934). *Z. Kristallogr.* **88**, 97.