

Zinkblende- und Wurtzitüberstrukturen bei ternären Chalkogeniden der Zusammensetzung $1_24_6_3$

Von

Erwin Parthé* und Jorge Garin

Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X, Université de Genève, Genf,
Schweiz, und School of Metallurgy and Materials Science, University of
Pennsylvania, Philadelphia, USA

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Januar 1971)

Zinkblende and Wurtzite Superstructures with Ternary Chalcogenides of Composition $1_24_6_3$

Earlier literature data on the structure of Cu_2GeSe_3 and the low temperature modification of Cu_2GeS_3 could not be corroborated. Both compounds crystallize in an orthorhombic superstructure of zincblende with 2 formula units per cell (space group $\text{Imm}2$). The point positions for Cu_2GeSe_3 were obtained from single crystal intensity data collected on an automatic diffractometer. An orthorhombic superstructure of wurtzite was found with the high temperature modification of Cu_2SiS_3 (space group $\text{Cmc}2_1$ with 4 formula units per cell). The two new structures belong to the normal tetrahedral structures. According to the tetrahedral structure rules these structures might occur not only with $1_24_6_3$ but with $1_4_25_3$ compounds as well.

Frühere Literaturangaben über die Struktur von Cu_2GeSe_3 und der Tieftemperaturmodifikation von Cu_2GeS_3 wurden als unrichtig befunden. Beide Verbindungen kristallisieren in einer orthorhombischen Zinkblendeüberstruktur mit 2 Formeleinheiten pro Zelle (Raumgruppe $\text{Imm}2$). Die Punktpositionen für Cu_2GeSe_3 wurden erhalten unter Verwendung von Einkristallintensitäten, die auf einem automatischen Diffraktometer gemessen wurden. Eine orthorhombische Wurtzitüberstruktur wurde bei der Hochtemperaturmodifikation von Cu_2SiS_3 aufgefunden (Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$ mit 4 Formeleinheiten pro Zelle). Die beiden neuen Strukturen gehören zu den normal tetraedrischen Strukturen und könnten entsprechend den Tetraederstrukturregeln nicht nur bei $1_24_6_3$ -, sondern auch bei $1_4_25_3$ -Verbindungen auftreten.

* Herrn Prof. Dr. Hans Nowotny gewidmet.

Einleitung

Die Zusammensetzung und die strukturellen Merkmale von tetraedrischen Strukturen können richtig erfaßt und interpretiert werden an Hand von zwei mathematischen Formeln, wovon eine einem kovalenten, die andere einem ionischen Bindungsmechanismus entspricht¹.

Die erste Gleichung ist die Tetraederstrukturregel, die, unter der Annahme, daß alle Atome sp^3 -hybridisierte Orbitale bilden, zu einer einfachen Beziehung zwischen der durchschnittlichen Zahl der nicht-

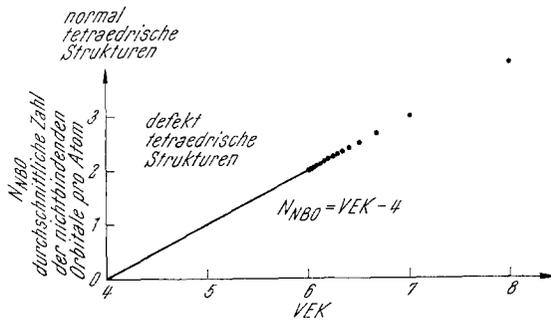


Abb. 1. Graphische Darstellung der Tetraederstrukturregel

bindenden Orbitale pro Atom N_{NBO} und der Valenzelektronenkonzentration führt:

$$N_{NBO} = VEK - 4, \quad (1)$$

wobei VEK , die gesamte Valenzelektronenkonzentration, das Verhältnis der Zahl der Valenzelektronen zur Gesamtanzahl der Atome bedeutet.

Gl. (1) ist in Abb. 1 graphisch dargestellt. Tetraedrische Strukturen können sich nicht bilden, wenn $VEK < 4$. Mit $VEK = 4$ gibt es keine nichtbindenden Orbitale und die auftretenden Strukturen sind sogenannte normal tetraedrische Strukturen. Defekte tetraedrische Strukturen treten mit $VEK > 4$ auf. Sie haben eine festgelegte Zahl von nichtbindenden Orbitalen, die von der Valenzelektronenkonzentration abhängt. Die Gerade in Abb. 1 ist stetig zwischen $4 \leq VEK \leq 6$. Sobald $VEK > 6$, können sich nur nicht-zyklische Molekularstrukturen ausbilden, und auch nur bei ganz bestimmten VEK -Werten. Im einzelnen dürfen nur VEK -Werte gemäß $VEK = 6 + \frac{2}{N}$ vorkommen, wobei N die Anzahl der Atome im Molekül bedeutet.

¹ E. Parthé, „Cristallochimie des Structures Tétraédriques“, Paris: Gordon et Breach. 1971.

Der ionische Bindungszustand wird durch die allgemeine Gleichung für Valenzverbindungen erfaßt, bei der die durchschnittliche Zahl der Anion—Anion- oder Kation—Kation-Bindungen mit der partiellen Valenzelektronenkonzentration in Verbindung gesetzt wird:

$$\frac{m}{n} \cdot KK - AA = (VEK)_A - 8, \quad (2)$$

wobei $(VEK)_A$, die partielle Valenzelektronenkonzentration in bezug auf das Anion, das Verhältnis der Zahl der Valenzelektronen zur Zahl

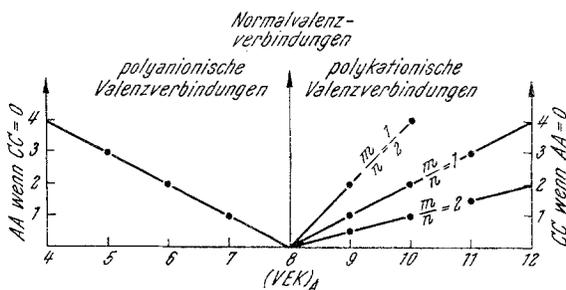


Abb. 2. Die allgemeine Gleichung für Valenzverbindungen und einige einfache Lösungen

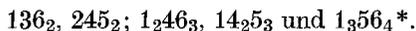
der Anionen; AA , die durchschnittliche Zahl der Anion—Anion-Bindungen pro Anion; KK , die durchschnittliche Zahl der Kation—Kation-Bindungen pro Kation und/oder die Zahl der Elektronen, die unbeteiligt am Kation verbleiben und m und n chemische Kompositionsparameter entsprechend einer Verbindung $K_m A_n$ bedeuten.

Einfache Lösungen von Gl. (2) sind in Abb. 2 graphisch dargestellt. Polyanionische Valenzverbindungen treten mit $(VEK)_A < 8$ auf, wobei im einfachsten Fall $KK = 0$ ist, jedoch immer Anion—Anion-Bindungen anzutreffen sind ($AA > 0$). Mit $(VEK)_A = 8$ gibt es Normalvalenzverbindungen, wobei fast immer sowohl KK als auch AA verschwinden. Im Fall der polykationischen Valenzverbindungen mit $(VEK)_A > 8$ mögen wir der Einfachheit halber $AA = 0$ ansetzen. KK nimmt dann positive Werte an, die jedoch von der Zusammensetzung $\left(\frac{m}{n}\right)$ abhängen.

Im Rahmen eines größeren Programms zur Aufklärung von tetraedrischen Strukturen haben wir uns für ternäre normal tetraedrische Strukturen interessiert, die bei Normalvalenzverbindungen auftreten. Gemäß den oben gemachten Angaben müssen die Zusammensetzungen solcher Verbindungen gleichzeitig zwei Bedingungen erfüllen:

$$VEK = 4 \text{ und } (VEK)_A = 8.$$

Haben die Verbindungen zwei verschiedene Kationen, dann gibt es nur fünf verschiedene Lösungen, die den folgenden Zusammensetzungen entsprechen:



Verbindungen mit diesen Zusammensetzungen sollten Zinkblende- oder Wurtzit-Überstrukturen aufweisen. Solche Strukturen sind für 136_2 - und 245_2 -Verbindungen (Chalkopyrit und BeSiN_2 -Typ) sowie 1_356_4 -Verbindungen (Famatinit und Enargit), jedoch nicht für 1_246_3 - und 14_25_3 -Verbindungen bekannt.

1_246_3 -Verbindungen wurden bereits früher von *Palatnik, Komnik, Koshkin* und *Belova*², *Rivet, Flahaut* und *Laruelle*³ und *Hahn, Kligen, Ness* und *Schulze*⁴ hergestellt. Es wurden auch Zinkblende- oder Wurtzit-ähnliche Beugungsdiagramme angegeben. Die berichteten tetragonalen und monoklinen Einheitszellen für die vermutlichen Überstrukturen erschienen uns jedoch nicht akzeptabel, zumal in diesen Zellen keine ganzzahligen Vielfache der Formeleinheit untergebracht werden können. Aus diesem Grunde begannen wir mit dem experimentellen Studium der Kristallstrukturen dieser Verbindungen.

Probenherstellung

Alle ternären Proben wurden aus stöchiometrischen Elementmischungen durch Erhitzen (35 Tage) in dicken evakuierten Quarzröhren hergestellt. Um Explosionen zu vermeiden, wurde anfänglich die Temp. sehr langsam erhöht (100° pro Tag). Die chemische Reaktion war nach zweiwöchigem Glühen bei 900° C beendet. Um jedoch eine Ordnung der Cu- und Ge-Atome zu gewährleisten, wurden die Proben anschließend bei 500° C eine Woche nachgeglüht. Mittels dieses Verfahrens war es möglich, nicht nur Cu_2GeSe_3 - und Cu_2GeS_3 -Pulver, sondern auch Einkristallplättchen von 0.02 mm Dicke zu erhalten. Die Cu_2SiS_3 -Proben wurden bei 900° C abgeschreckt.

Strukturstudien an Zinkblende-Überstrukturen

In Übereinstimmung mit Angaben von *Rivet, Flahaut* und *Laruelle*³ fanden wir, daß die starken Linien im Pulverdiagramm von Cu_2GeS_3 (Tiefemperaturmodifikation) und Cu_2GeSe_3 mit einer tetragonal deformierten Zinkblendezelle indiziert werden können.

* Die großen Ziffern zeigen den Valenzelektronenbeitrag der einzelnen Elemente, während die Tiefzahlen gewöhnliche stöchiometrische Kompositionsparameter sind.

² *L. S. Palatnik, Yu. F. Komnik, V. M. Koshkin* und *E. K. Belova*, Sov. Phys. Dokl. **6**, 241 (1961).

³ *J. Rivet, J. Flahaut* und *P. Laruelle*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. [Paris] **257**, 161 (1963).

⁴ *H. Hahn, W. Kligen, P. Ness* und *H. Schulze*, Naturwissensch. **53**, 18 (1966).

$$\text{Cu}_2\text{GeS}_3 : a_z = 5.32_6 \text{ \AA}; c_z = 5.21_9 \text{ \AA}; c/a = 0.98$$

$$\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 : a_z = 5.59_5 \text{ \AA}; c_z = 5.48_2 \text{ \AA}; c/a = 0.98$$

In Berücksichtigung der schwachen Überstrukturlinien gaben *Hahn, Klingen, Ness* und *Schulze*⁴ tetragonale Zellen von doppeltem Volumen an

$$\text{Cu}_2\text{GeS}_3 : a_t = 5.32 \text{ \AA}; c_t = 10.41 \text{ \AA}; c/a = 1.95_7$$

$$\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 : a_t = 5.59_0 \text{ \AA}; c_t = 10.97 \text{ \AA}; c/a = 1.96_{22}$$

Da diese Zellen 2.66 Formeleinheiten enthalten, können sie nicht richtig sein.

Weissenberg- (100 Stdn. Belichtungszeit!) und Präzessionsaufnahmen (50 Stdn. Belichtungszeit!) von einem Cu_2GeSe_3 -Einkristall führten uns zu einer orthorhombischen Zinkblendeüberzelle mit $a_0 = \frac{3}{2} \cdot \sqrt{2} a_z$, $b_0 = \frac{\sqrt{2}}{2} a_z$ und $c_0 = c_z$ und 2 Formeleinheiten pro Zelle. Die entsprechenden numerischen Werte für Cu_2GeSe_3 und das isotype Cu_2GeS_3 sind:

$$\text{Cu}_2\text{GeS}_3 : a = 11.321,$$

$$b = 3.766,$$

$$c = 5.21$$

$$\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 : a = 11.860 \pm 0.003, b = 3.960 \pm 0.001, c = 5.485 \pm 0.002 \text{ \AA}$$

Die für Cu_2GeSe_3 angegebenen Gitterkonstanten sind mit dem Least-squares-Programm von *Mueller, Heaton* und *Miller*⁵ und *Gvildys*⁶ verfeinert worden.

Die Auslöschungen für hkl mit $h + k + l = 2n + 1$ führen zu folgenden möglichen Raumgruppen: $\text{Immm}(\text{D}_{2h}^{25})$, $\text{Imm}2(\text{C}_{2v}^{20})$, $\text{I}222(\text{D}_2^8)$ und $\text{I}2_12_12_1(\text{D}_2^9)$. Da die Struktur von Cu_2GeSe_3 eine Überstruktur der nicht zentrosymmetrischen Zinkblende sein muß, kommen lediglich die drei letzten nicht zentrosymmetrischen Raumgruppen in Betracht. Eine

Tabelle 1. Die verfeinerten Punktpositionen für Cu_2GeSe_3 mit ihren Standardabweichungen

Raumgruppe $\text{Imm}2(\text{C}_{2v}^{20})$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
4 Cu in 4 (c)	0.170 (0.0008)	0	0.251 (0.002)
2 Ge in 2 (b)	0	0.5	0.755 (0.003)
4 Se in 4 (c)	0.334 (0.0006)	0	0.001 (0.002)
2 Se in 2 (a)	0	0	0

⁵ *M. H. Mueller, L. Heaton* und *K. T. Miller*, *Acta Cryst.* **13**, 828 (1960).

⁶ *J. Gvildys*, Argonne National Laboratory Program Library B 106 (1965).

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturaktoren für Cu_2GeSe_3
 Von links nach rechts enthalten die Kolonnen jeweils die Werte h , $|F_{\text{beob.}}|$ und $|F_{\text{ber.}}|$

$h00$	$h01$	$h02$	$h03$	$h14$	$h06$
2	1	0	1	1	0
4	3	2	3	3	2
6	5	4	5	5	4
8	7	6	7	7	5
10	9	8	9	9	8
12	11	10	11	11	12
14	13	12	13	13	14
16	15	14	15	15	16
18	17	16	17	17	18
20	19	18	19	19	20
22	21	20	21	21	22
24	23	22	23	23	24
26	25	24	25	25	26
28	27	26	27	27	28
30	29	28	29	29	30
32	31	30	31	31	32
34	33	32	33	33	34
36	35	34	35	35	36
38	37	36	37	37	38
40	39	38	39	39	40
42	41	40	41	41	42
44	43	42	43	43	44
46	45	44	45	45	46
48	47	46	47	47	48
50	49	48	49	49	50
52	51	50	51	51	52
54	53	52	53	53	54
56	55	54	55	55	56
58	57	56	57	57	58
60	59	58	59	59	60
62	61	60	61	61	62
64	63	62	63	63	64
66	65	64	65	65	66
68	67	66	67	67	68
70	69	68	69	69	70
72	71	70	71	71	72
74	73	72	73	73	74
76	75	74	75	75	76
78	77	76	77	77	78
80	79	78	79	79	80
82	81	80	81	81	82
84	83	82	83	83	84
86	85	84	85	85	86
88	87	86	87	87	88
90	89	88	89	89	90
92	91	90	91	91	92
94	93	92	93	93	94
96	95	94	95	95	96
98	97	96	97	97	98
100	99	98	99	99	100
102	101	100	101	101	102
104	103	102	103	103	104
106	105	104	105	105	106
108	107	106	107	107	108
110	109	108	109	109	110
112	111	110	111	111	112
114	113	112	113	113	114
116	115	114	115	115	116
118	117	116	117	117	118
120	119	118	119	119	120
122	121	120	121	121	122
124	123	122	123	123	124
126	125	124	125	125	126
128	127	126	127	127	128
130	129	128	129	129	130
132	131	130	131	131	132
134	133	132	133	133	134
136	135	134	135	135	136
138	137	136	137	137	138
140	139	138	139	139	140
142	141	140	141	141	142
144	143	142	143	143	144
146	145	144	145	145	146
148	147	146	147	147	148
150	149	148	149	149	150
152	151	150	151	151	152
154	153	152	153	153	154
156	155	154	155	155	156
158	157	156	157	157	158
160	159	158	159	159	160
162	161	160	161	161	162
164	163	162	163	163	164
166	165	164	165	165	166
168	167	166	167	167	168
170	169	168	169	169	170
172	171	170	171	171	172
174	173	172	173	173	174
176	175	174	175	175	176
178	177	176	177	177	178
180	179	178	179	179	180
182	181	180	181	181	182
184	183	182	183	183	184
186	185	184	185	185	186
188	187	186	187	187	188
190	189	188	189	189	190
192	191	190	191	191	192
194	193	192	193	193	194
196	195	194	195	195	196
198	197	196	197	197	198
200	199	198	199	199	200
202	201	200	201	201	202
204	203	202	203	203	204
206	205	204	205	205	206
208	207	206	207	207	208
210	209	208	209	209	210
212	211	210	211	211	212
214	213	212	213	213	214
216	215	214	215	215	216
218	217	216	217	217	218
220	219	218	219	219	220
222	221	220	221	221	222
224	223	222	223	223	224
226	225	224	225	225	226
228	227	226	227	227	228
230	229	228	229	229	230
232	231	230	231	231	232
234	233	232	233	233	234
236	235	234	235	235	236
238	237	236	237	237	238
240	239	238	239	239	240
242	241	240	241	241	242
244	243	242	243	243	244
246	245	244	245	245	246
248	247	246	247	247	248
250	249	248	249	249	250
252	251	250	251	251	252
254	253	252	253	253	254
256	255	254	255	255	256
258	257	256	257	257	258
260	259	258	259	259	260
262	261	260	261	261	262
264	263	262	263	263	264
266	265	264	265	265	266
268	267	266	267	267	268
270	269	268	269	269	270
272	271	270	271	271	272
274	273	272	273	273	274
276	275	274	275	275	276
278	277	276	277	277	278
280	279	278	279	279	280
282	281	280	281	281	282
284	283	282	283	283	284
286	285	284	285	285	286
288	287	286	287	287	288
290	289	288	289	289	290
292	291	290	291	291	292
294	293	292	293	293	294
296	295	294	295	295	296
298	297	296	297	297	298
300	299	298	299	299	300
302	301	300	301	301	302
304	303	302	303	303	304
306	305	304	305	305	306
308	307	306	307	307	308
310	309	308	309	309	310
312	311	310	311	311	312
314	313	312	313	313	314
316	315	314	315	315	316
318	317	316	317	317	318
320	319	318	319	319	320
322	321	320	321	321	322
324	323	322	323	323	324
326	325	324	325	325	326
328	327	326	327	327	328
330	329	328	329	329	330
332	331	330	331	331	332
334	333	332	333	333	334
336	335	334	335	335	336
338	337	336	337	337	338
340	339	338	339	339	340
342	341	340	341	341	342
344	343	342	343	343	344
346	345	344	345	345	346
348	347	346	347	347	348
350	349	348	349	349	350
352	351	350	351	351	352
354	353	352	353	353	354
356	355	354	355	355	356
358	357	356	357	357	358
360	359	358	359	359	360
362	361	360	361	361	362
364	363	362	363	363	364
366	365	364	365	365	366
368	367	366	367	367	368
370	369	368	369	369	370
372	371	370	371	371	372
374	373	372	373	373	374
376	375	374	375	375	376
378	377	376	377	377	378
380	379	378	379	379	380
382	381	380	381	381	382
384	383	382	383	383	384
386	385	384	385	385	386
388	387	386	387	387	388
390	389	388	389	389	390
392	391	390	391	391	392
394	393	392	393	393	394
396	395	394	395	395	396
398	397	396	397	397	398
400	399	398	399	399	400
402	401	400	401	401	402
404	403	402	403	403	404
406	405	404	405	405	406
408	407	406	407	407	408
410	409	408	409	409	410
412	411	410	411	411	412
414	413	412	413	413	414
416	415	414	415	415	416
418	417	416	417	417	418
420	419	418	419	419	420
422	421	420	421	421	422
424	423	422	423	423	424
426	425	424	425	425	426
428	427	426	427	427	428
430	429	428	429	429	430
432	431	430	431	431	432
434	433	432	433	433	434
436	435	434	435	435	436
438	437	436	437	437	438
440	439	438	439	439	440
442	441	440	441	441	442
444	443	442	443	443	444
446	445	444	445	445	446
448	447	446	447	447	448
450	449	448	449	449	450
452	451	450	451	451	452
454	453	452	453	453	454
456	455	454	455	455	456
458	457	456	457	457	458
460	459	458	459	459	460
462	461	460	461	461	462
464	463	462	463	463	464
466	465	464	465	465	

weitgehende Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten konnte erreicht werden unter Annahme der Raumgruppe $\text{Imm}2(\text{C}_{2v}^{20})$ mit 4 Cu in 4 (c): $x \sim 1/6$, $z \sim 1/4$; 2 Ge in 2 (b): $z \sim 3/4$; 4 Se in 4 (c): $x \sim 1/3$, $z \sim 0$ und 2 Se in 2 (a): $z = 0$.

Um die Struktur zu verfeinern, wurde der Cu_2GeSe_3 -Einkristall mit der 301-Richtung parallel zur φ -Achse eines computerkontrollierten automatischen Picker-Vierkreisdiffraktometers montiert. Insgesamt wurden 141 Reflexe vermessen ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung), 81 davon waren Überstrukturreflexe. Da die Intensität der Überstrukturreflexe ungewöhnlich klein ist, wurde während der Intensitätsmessung die kleinste auf der Maschine mögliche Abfahrsgeschwindigkeit gewählt, d. h. $1/8^\circ$ pro Minute. Im Durchschnitt benötigte eine Messung 13 Minuten. Die Daten wurden für Untergrund, Lorentz-Polarisation und Absorption korrigiert. Die Absorptionskorrektur war hier entscheidend für eine erfolgreiche Verfeinerung, da $\mu = 436.54 \text{ cm}^{-1}$ und der Kristall plattenförmig war ($0.085 \cdot 0.04 \cdot 0.02 \text{ mm}$). Zur Berechnung der Absorptionsfaktoren benützten wir das Programm von *Meulenaer* und *Tompa*⁷.

Zuerst wurden nur die Überstrukturreflexe für die Verfeinerung benützt, wobei wir einen Gewichtungsfaktor zwischen 0 und 1 proportional zum Wert des Strukturformfaktors annahmen. Der beste R -Wert für diese 81 schwachen Überstrukturlinien war 0.12. Die erhaltenen numerischen Werte für die Punktpositionen wurden sodann als Ausgangsdaten für eine zweite Verfeinerung benützt, bei der auch die Unterstrukturreflexe mit Einheitsgewicht verwendet wurden. Der R -Wert sank darauf auf 0.068 ab. Eine weitere Verbesserung konnte erzielt werden nach Berücksichtigung des realen Teiles der anomalen Dispersion. Die für die Intensität der Überstrukturreflexe wichtige Differenz $f_{\text{Ge}} - f_{\text{Cu}}$ ändert sich hierbei unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung um 25%. Die verwendeten Streufaktoren wurden aus den Internationalen Tabellen für Röntgenkristallographie, Vol. III, 1962, entnommen. Der endgültige R -Wert ist 0.066. Die verfeinerten Punktpositionen und ihre Standardabweichungen sind in Tab. 1 angegeben. Die Strukturformfaktoren, die für die Verfeinerung verwendet wurden, sind in Tab. 2 zusammengestellt. In Tab. 3 ist eine Intensitätsrechnung für ein Pulverdiagramm von Cu_2GeSe_3 angeführt, die mit dem Rechenprogramm von *Yvon*, *Jeitschko* und *Parthé*⁸ erhalten wurde. Der Intensitätsvergleich erfolgt mit einer Pulveraufnahme, die 50 Std. belichtet wurde, um die Überstrukturlinien sichtbar zu machen.

⁷ *J. de Meulenaer* und *H. Tompa*, *Acta Cryst.* **19**, 1014 (1965).

⁸ *K. Yvon*, *W. Jeitschko* und *E. Parthé*, „A Fortran IV Program for the Intensity Calculation of Powder Patterns. 1969 Version“. Report of the Laboratory for Research on the Structure of Matter, Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania, U.S.A. (1969).

Tabelle 3. Pulverintensitätsvergleich für Cu_2GeSe_3
(überbelichteter Film, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung mit $\lambda = 1.5417_8 \text{ \AA}$)

hkl	hkl tetragonale Zinkblende Unterzelle	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$	$I_{\text{beob.}}$
200	—	16.9	—	< 1	—
101	—	24.0	23.7	5	vvvw
110	—	42.1	—	3	—
011}	111	57.6}	57.7	986}	vvvst
301}		57.8}		1000}	
400	—	67.6	67.9	2	vvvw
211	—	74.5	—	< 1	—
310	200	75.9	75.6	16	vw
002	002	79.0	78.8	7	vvw
202	—	95.9	—	< 1	—
112	—	121.1	120.6	1	vvw
411	—	125.2	123.8	2	vvw
501	—	125.4	125.6	< 1	vvw
510	—	143.5	—	0	—
402	—	146.6	145.8	1	vvw
020}	220	151.6}	151.7	224}	vvst
600}		152.1}		221}	
312	202	154.9	154.7	861	vvst
220	—	168.5	167.0	< 1	vvvw
121	—	175.6	174.9	1	vw
103	—	182.0	—	< 1	—
321}	311	209.4}	209.2	261}	vvst
611}		209.7}		257}	
013}	113	215.7}	215.4	127}	vvst
303}		215.8}		119}	
420	—	219.2	—	< 1	—
512	—	222.5	—	< 1	—
701	—	226.8	—	1	—
022}	222	230.6}	230.2	5}	vw
602}		231.1}		5}	
213	—	232.6	—	< 1	—
710	—	244.9	—	1	—
222	—	247.5	247.1	< 1	vvw
800	—	270.4	—	0	—
521	—	277.0	—	< 1	—
413	—	283.3}	283.3	1}	vvvw
503	—	283.4}		< 1}	
422	—	298.2	—	1	—
620	400	303.7	303.7	126	st
004	004	316.0	314.8	59	st
712	—	323.9	—	1	—
811	—	328.0	—	0	—
204	—	332.9	—	< 1	—
123	—	333.6	—	< 1	—

Die orthorhombische Cu_2GeSe_3 -Struktur ist eine neue Überstruktur des Zinkblendetypes. Cu- und Ge-Atome nehmen genau festgelegte Plätze ein, was eine Verringerung der Symmetrie sowie die größere Überstrukturzelle bedingt. Die geometrische Beziehung zur Zinkblende kann

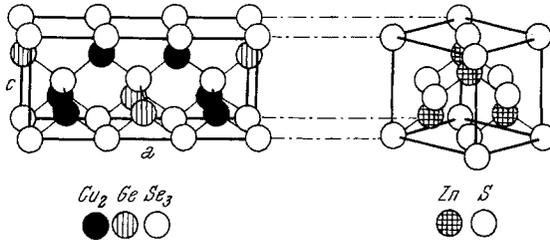


Abb. 3. Der geometrische Zusammenhang zwischen der Cu_2GeSe_3 - und der Zinkblendstruktur

in Abb. 3 ersehen werden. Die Ordnung der Cu- und Ge-Atome stimmt nicht überein mit *Paulings* elektrostatischer Valenzregel⁹, aber eine einfache Überlegung zeigt, daß eine normal tetraedrische Struktur mit dieser Zusammensetzung *Paulings* Regel (in der üblichen Formulierung) grundsätzlich nicht erfüllen kann. Die interatomaren Abstände und Winkel in Cu_2GeSe_3 sind in Tab. 4 angegeben. Die Abweichungen von den idealen Werten sind sehr klein.

Tabelle 4. Interatomare Abstände und Winkel im Cu_2GeSe_3

Se (a) — Cu	2.441 Å	Se (a) — Cu — Se (c)	108.0°
Cu — Se (c)	2.409	Cu — Se (c) — Ge	109.8°
Se (c) — Ge	2.418	Se (c) — Ge — Se (a)	108.9°
Ge — Se (a)	2.396		

Tabelle 5. Die verfeinerten Punktpositionen für Cu_2SiS_3 mit ihren Standardabweichungen

Raumgruppe $\text{Cmc}2_1(\text{C}_{2v}^{12})$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
8 Cu in 8 (b)	0.162 (0.0006)	0.839 (0.001)	0.009 (0.0007)
4 Si in 4 (a)	0	0.332 (0.003)	0
8 S in 8 (b)	0.158 (0.0008)	0.814 (0.001)	0.391 (0.0009)
4 S in 4 (a)	0	0.345 (0.002)	0.379 (0.001)

⁹ *L. Pauling*, „The Nature of the Chemical Bond“, 3. Aufl., S. 547. Ithaca: Cornell University Press. 1960.

Strukturstudie an einer Wurtzitüberstruktur

Gemäß den Angaben von *Rivet, Flahaut* und *Laruelle*³ soll die Hochtemperaturmodifikation von Cu_2SiS_3 mit einer nicht näher bestimmten hexagonalen Wurtzitüberstruktur kristallisieren. Die für die Überstrukturzelle angeführten hexagonalen Gitterkonstanten stehen hierbei in Beziehung mit den Wurtzit-Unterelementkonstanten gemäß

$$\text{Cu}_2\text{SiS}_3 : a_h = a_w \sqrt{3} = \sqrt{3} \cdot 3.684 \text{ \AA}; c_h = c_w = 6.044 \text{ \AA}.$$

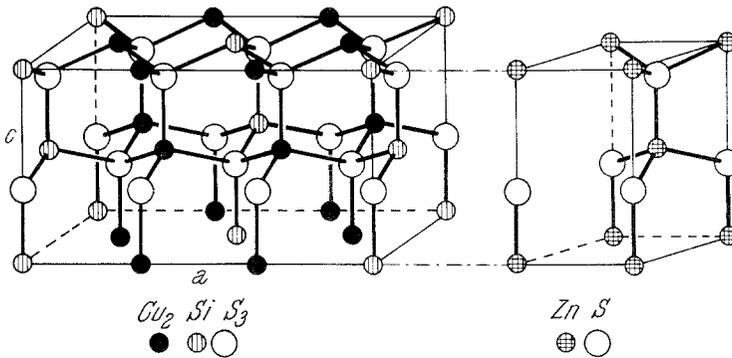


Abb. 4. Der geometrische Zusammenhang zwischen der Struktur der Hochtemperaturmodifikation von Cu_2SiS_3 und der Wurtzitstruktur

Eigene Untersuchungen führen zu einer Bestätigung der Wurtzitunterzelle, jedoch zeigen Einkristalluntersuchungen eindeutig, daß die Überzelle orthorhombisch ist mit $a_0 = 3 a_w$, $b_0 = \sqrt{3} a_w$, $c_0 = c_w$ und den numerischen Werten:

$$\text{Cu}_2\text{SiS}_3 : a = 10.981 \pm 0.003, b = 6.416 \pm 0.002, c = 6.046 \pm 0.002 \text{ \AA}.$$

Die Auslöschungen für hkl mit $h + k = 2n$ und für $h0l$ mit $l = 2n$ führen zu folgenden Raumgruppen: Cmcm (D_{2h}^{17}), $\text{Cmc}2_1$ (C_{2v}^{12}) und $\text{C}2\text{cm}$ (C_{2v}^{16}), von denen die erste, weil zentrosymmetrisch, sofort ausscheidet. Gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten konnte erzielt werden unter Annahme der Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$ (C_{2v}^{12}) und folgender Atombelegung: 8 Cu in 8 (b): $x \sim 1/6$, $y \sim 5/6$, $z \sim 0$; 4 Si in 4 (a): $y \sim 1/3$, $z = 0$; 8 S in 8 (b): $x \sim 1/6$, $y \sim 5/6$, $z \sim 3/8$ und 4 S in 4 (a): $y \sim 1/3$, $z \sim 3/8$. Eine Verfeinerung der Punktpositionen unter Verwendung der auf dem automatischen Diffraktometer gemessenen Einkristallintensitäten führte zu den in Tab. 5 angegebenen Werten. Der endgültige R -Wert ist 0.068.

In Abb. 4 ist der geometrische Zusammenhang zwischen der Cu_2SiS_3 -Struktur und der Wurtzitstruktur dargestellt.

Entsprechend den Tetraederstrukturregeln könnten die neuen Strukturtypen auch bei 14_25_3 -Verbindungen auftreten, für die bisher nur ungeordnete Zinkblendestrukturen angenommen wurden¹⁰. Die Tetraederstrukturregeln machen es wohl plausibel, weshalb bei 1_246_3 - und 14_25_3 -Verbindungen normal tetraedrische Strukturen auftreten, jedoch der genaue Grund, warum z. B. einmal eine Wurtzit-, ein anderes Mal eine Zinkblende-verwandte Struktur auftritt, entzieht sich noch unserer Kenntnis.

¹⁰ O. G. Folberth und H. Pfister, *Acta Cryst.* **14**, 325 (1961).